



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ V VOL.

ВЫП. 4 (18) ISSUE

Декабрь 1968 December

ТАРТУ ★ TARTU

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITT

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ V VOL.

ВЫП. 4 (18) ISSUE

Декабрь 1968 December

ТАРТУ ★ TARTU

СОДЕРЖАНИЕ

I. Эффекты строения

стр.

- И.С. А у л ь ч е н к о, Л.А. Х е й ф и ц. О пространст-
венном влиянии объемистых мета-заместителей в тер-
пенофенолах на их константы ионизации 897
- А.В. Ф и н к е л ь ш т е й н, Г.А. Р е у т о в. Спектры,
поглощения и реакционная способность некоторых ге-
тероциклических соединений. II. Влияние температу-
ры на корреляцию между сольватохромным эффектом и
константами скорости гидрирования производных
2-нитрофурана. 909
- В.В. В о е в о д с к и й, Р.И. З у с м а н, Е.И. Е г о -
р о в а, Ю.Н. М о л и н, Н.Д. Ч у в ы л к и н. Влияние заместителей на реакционную способность и
электронную структуру свободных радикалов гидра-
зинового ряда. 920
- И.Ф. Т у п и ц ы н, Н.Н. З а ц е п и н а, Н.С. К о л о -
д и н а, А.А. К а н е. Электронные взаимодействия
и интенсивности полос колебаний в ИК-спектрах аро-
матических гетероциклических соединений. I. Вален-
тные колебания алифатических СН-связей в алкильных
производных шестичленных азотистых гетероциклов и
их N-оксидов. 931
- В.А. М а р е м я э, Полярографическое восстановление
арилтозилатов в апротонных растворах. II. Восста-
новление в пиридине. 943
- В.М. М а р е м я э. Полярографическое восстановление
о-, м-, и п-замещенных арилтозилатов в апротонных
растворителях. III. Восстановление в бензонитриле
и в эквимольной смеси диметилформамида с пири-
дином. 953
- Ю.Л. Х а л д н а, В.А. П а л ь м. Использование ад-
дитивности величин pK_a полизамещенных анидинов
при исследовании кислотности сильноокислых сред. . . 965

В.И. Минкин, В.А. Бренъ, М.И. Княжанский, Е.Н. Малышева. Основность и строение азометинов и их структурных аналогов. УП. Корреляция основностей N-алкилдииминов ароматических альдегидов в первом электронновозбужденном состоянии. 978

В.А. Бренъ, Е.М. Медянцева, В.И. Минкин. Основность и строение азометинов и их структурных аналогов. УШ. Нитроны. 988

II. Эффекты среды

Г.Ф. Дворко, Т.П. Травчук, Сольволические эффекты и механизм нуклеофильного присоединения HCl, HJ и HCN к тройной углеродной связи. 995

Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура, М.Э.-Э. Тамме, В.А. Пальм. Исследование кинетики бромирования диэтилкетона в водных растворах серной кислоты. 1009

III. Механизм реакций.

Е.Ю. Беляев, Л.И. Котляр, Б.А. Порай-Кошиц, К.А. Серкова. Строение, свойства и превращение амидов. I. Кинетика гидролиза фенилсульфаминовых кислот в кислых средах. 1033

Ю. Коппель, Л. Маргна, А. Туулметс. Влияние растворителя на реакцию Гриньяра. Ш. Тетрагидрофуран. 1041

IV. Ферментативные реакции.

А.А. Аавиксаар, И.Г. Нылвак, В.А. Пальм. О механизме реакции α -химотрипсина с О-этил-п-нитрофенил-этилфосфонатом. 1053

А.А. Аавиксаар, Е.В. Розенгарт, П.Ф. Сикк, Р.А. Хербст. Взаимодействие фосфорорганических соединений с α -химотрипсином. IV. Антихимотрипсиновая активность О-н-алкил-S(β-этилмеркаптоэтил) метилфосфонатов и их метилсульфометилатов. 1059

C O N S T A N T S I. Structural Effects

PP.
(Summaries)

- I.S. A u l c h e n k o, L.A. K h e f i t s. Steric Effects of Bulky meta-Substituents in the Terpenophenols upon their Ionisation Constants. 907
- A.V. F i n k e l s t e i n, G.A. R e u t o v. Absorbtion Spectra and Reactivity of Some Heterocyclic Compounds. II. The Temperature Influence on the Correlation between the Values of the Solvatochromic Effect and the Hate Constants of Hydrogenisation of Derivatives of 2-Nitrofuran. 918
- V.V. V o e v o d s k y, R.I. Z u s m a n, E.I. E g o r o v a, Yu.N. M o l i n, N.D. C h u v y l k i n. The Effect of the Substituents on the Reactivity and the Electronic Structure of the Hydrazyl Free Radicals.930
- I.F. T u p i z i n, N.N. Z a t z e p i n a, N.S. K o l o d i n a, A.A. K a n e. Electronic Interactions and Infrared Intensities of Aromatic Heterocyclic Molecules. 1. CH-Stretching Vibrations of the Alyphatic CH-Bonds in alkyl Derivatives of Sixmembered Nitrogen Heterocycles and N-Oxides. 942
- V.M. M a r e m ä e. The Polarographic Reduction of Aryltosylates in Aprotic Solvents. II. In Pyridine. . . 952
- V.M. M a r e m ä e. The Polarographic Reduction of o-, m- and p-Substituted Aryltosylates in Aprotic Solvents. III. In Benzonitrile and in the Mixture of Dimethylformamide and Pyridine. 963
- Ü.L. H a l d n a, V.A. P a l m. The Additivity of pK_a Values for Substituted Anilines and the Acidity of Water - Sulphuric Acid Mixtures. 976
- V.I. M i n k i n, V.A. R r e n, M.I. K n y a z h a n s k y, E.N. M a l y s h e v a. Basicity and Struc-

ture of Azomethines and Related Compounds. VII. Correlation of Basicities of N-Alkylimines of Aromatic Aldehydes in the First Electronic Excited State. . .	987
V.A. Bren, E.A. Medyantzeva, V.I. Min - kin. Basicity and Structure of Azomethines and Related Compounds. VIII. Nitrones.	994

II. Solvent Effects

G.E. Dvorko, T.P. Travchok. Solvolytic Effect and Mechanism of Nucleophilic Addition of HCl, HJ and HCNS to the Triple Carbon Bond.	1008
U.L. Haldna, H.J. Kuura, M.E.E. Tamme, V.A. Palm. Kinetics of the Bromination of 3-Pen- tanone in Aqueous Solutions of Sulphuric Acid. . .	1031

III. Reaction Mechanisms.

E.J. Beljaev, L.I. Kotljars, B.A. Porai- -Koshits and K.A. Serkova. The Kine- tics of the Hydrolysis of Phenylsulfaminic Acid in the Perchloric Acid Solutions.	1040
J. Koppel, L. Margna, A. Tuulmets. Effect of Solvents on Grignard Reaction. III. Tetra- hydrofuran.	1051

IV. Enzymatic Reactions.

A.A. Aaviksaar, I.G. Nõlvak, V.A. Palm, The Mechanism of Reactions of α -Chymotrypsin With O-Ethyl-p-Nitrophenyl-Ethylphosphonate.	1058
A.A. Aaviksaar, E.V. Rozengart, P.F. Sikk, R.A. Herbst. Interaction of Organo- phosphorus Compounds with α -Chymotrypsin. IV. Anti- chymotrypsin Activity of O-n-Alkyl-S-(β -Ethylmercapto- ethyl)Methylthiophosphonats and Their Methylsulpho- methylates.	1066

О ПРОСТРАНСТВЕННОМ ВЛИЯНИИ ОБЪЁМИСТЫХ МЕТА-ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ТЕРПЕНОФЕНОЛАХ НА ИХ КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ

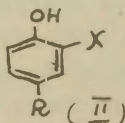
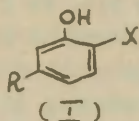
И.С.Аульченко, Л.А.Хейфиц

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетических и натуральных душистых веществ.

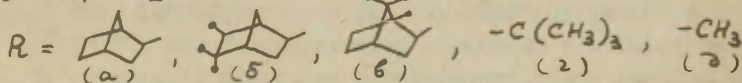
г. Москва

Поступило 6 августа 1968 г.

В результате исследований в области терпенофенолов /1,2/ в нашем распоряжении оказались индивидуальные мета- (I) и пара-терпенофенолы (II), которые вместе с изомерными крезолами и трет.-бутилфенолами составили серию веществ, позволяющую подробно изучить влияние структуры и положения алкильных заместителей R (α - β ; $X=H$) на свойства фенольного гидроксила. В эту серию были включены также изомерные терпеногваяколы (I и II; $R = \alpha, \beta$; $X = OCH_3$).



$X = H, OCH_3$



Для оценки и сравнения влияния заместителей R (α - β) нами были измерены константы ионизации (K_a) и химические сдвиги гидроксильных протонов (δ_{OH}) алкил- и терпенофенолов (I) и (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были использованы продажные мета- и пара-крезолы и пара-трет.-бутилфенол марки "ч" или "хч". Мета-трет.-бутилфенол (т.пл. $37,5-39^\circ$, из н-гексана) был специально синтезирован известным методом /2/ из 4-трет.-бутилгваякола. Получение индивидуальных терпенофенолов и терпеногваяколов описано ранее /1/.

Константы ионизации измеряли методом потенциометрического титрования растворов веществ в 50%-ном (объёма.) спирте (алкил- и терпенофенолы) или в 70%-ном (объёмн.) ацетоне (терпеногваяколы) при 25°. Измерения проводили на датском рН-метре типа РН22 с экспандером РНА630Ра, используя специальный стеклянный электрод 9-222В, не дающий ошибок в щелочной области вплоть до рН 14, и каломельный электрод сравнения^{х/}. Растворы свежеперегнанных или перекристаллизованных веществ 0,001 М концентрации (по 100 мл) готовили непосредственно перед измерениями. Титрование проводили 0,1 н. раствором NaOH (1,1 мл) в термостатированной ячейке, снабженной магнитной мешалкой, в атмосфере азота. Значения показателей констант ионизации (pK_a) рассчитывали по кривым потенциометрического титрования /3/ для интервала нейтрализации от 10 до 80% (не менее 8 точек для каждой кривой). Каждое приведенное здесь значение pK_a является средним, рассчитанным по 3-5 кривым титрования. Значения разброса точек на кривых, как и отклонения от средних значений pK_a , не превышали $\pm 0,05$. Полученные нами величины pK_a являются относительными, так как каломировка электрода проводилась по водным буферным растворам и не учитывался скачок потенциала на границе между смешанным растворителем и водным каломельным электродами.

Значения δ_{OH} были найдены по спектрам ПМР 15%-ных растворов веществ в безводном диметилсульфоксиде (DMSO)^{xx/}. Использование этого растворителя позволило определить δ_{OH} без трудоёмкого нахождения концентрационных зависимостей /4/.

Полученные нами значения pK_a и δ_{OH} приведены в таблице I.

х/ Измерения выполнены во Всесоюзном научно-исследовательском химико-фармацевтическом институте под руководством И.В.Персиановой.

xx/ Спектры ПМР сняты для нас И.Д.Рубиним (ИНЭОС АН СССР) на приборе "Хитахи", 60 мГц. В качестве внутреннего эталона использовался гексаметиладисилоксан, но для удобства сравнения с литературными данными все значения δ_{OH} даны относительно тетраметилсилана.

Таблица I.

Значения pK_a и δ_{OH} (в ДМСО) алкил- и терпенофенолов.

Вещество		Растворитель, температура	$pK_a \pm 0,05$	$\Delta pK_a = pK_a^{пара} - pK_a^{мета}$	$\delta_{OH} \pm 0,02$	$\Delta \delta_{OH} = (\delta_{OH})_{пара} - (\delta_{OH})_{мета}$
Фенол			II,35	-	-9,30	-
X = H	мета-Крезол		II,49	+0,21	-9,16	+0,12
	пара-Крезол		II,70		-9,04	
	мета-Трет.-бутилфенол	50%-ный спирт,	II,78	+0,05	-9,06	+0,06
	пара-Трет.-бутилфенол		II,83		-9,00	
	мета-Норборнилфенол (Ia)	25°	II,60	+0,02	-9,06	+0,08
	пара-Норборнилфенол (Па)		II,62		-8,98	
	мета-Изокамфилфенол (Iб)		II,63	-0,01	-9,05	+0,07
	пара-Изокамфилфенол (Пб)		II,62		-8,98	
	мета-Изоборнилфенол (Iв)		II,82		-9,05	
	пара-Изоборнилфенол (Пв)		II,63	-0,19	-9,00	+0,05
Гваякол			-	-	-8,81	-
X = OCH ₃	5-Норборнилгваякол (Ia)	70%-ный ацетон,	I2,69	-0,11	-8,51	-0,04
	4-Норборнилгваякол (Па)		II,58		-8,55	
	5-Изокамфилгваякол (Iб)	25°	I2,72	-0,14	-8,49	-0,04
	4-Изокамфилгваякол (Пб)		I2,58		-8,53	

Обсуждение результатов.

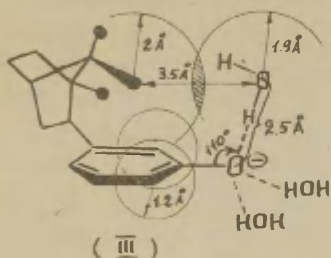
Известно, что кислотность мета-крезола заметно превышает кислотность пара-крезола. Это согласуется с представлениями о различии электронных влияний алкильного заместителя в мета- и пара-положениях ароматического ядра фенола. Величина $\Delta pK_a = pK_a^{пара} - pK_a^{мета}$ для крезолов мало зависит от растворителя; например, при 25° в воде, в 49 и 95%-ном спирте ΔpK_a соответственно равна 0,17, 0,18 и 0,16 /5/.

Можно было ожидать, что и для других мета- пара-изомерных алкилфенолов значения ΔpK_a будут иметь тот же знак и примерно ту же величину. Однако найденные нами значения

ΔpK_a (таблица 1) свидетельствуют, что мета- и пара-изомеры трет.-бутил-, норборнил- и изокамфилфенолов отличаются друг от друга по кислотности гораздо меньше, чем мета- и пара-крезолы. Но особенно примечателен тот факт, что мета-изоборнилфенол оказался явно менее кислым, чем пара-изоборнилфенол. Подобно мета-изоборнилфенолу, 5-терпеногваяколы, у которых объёмистый терпеновый заместитель также находится в мета-положении к гидроксиду, оказались менее кислыми, чем 4-терпеногваяколы. Эти "аномалии" в кислотности нельзя объяснить какими-либо электронными эффектами. Мы считаем, что нивелирование различий в кислотности между мета- и пара-изомерными трет.-бутил-, норборнил- и изокамфилфенолами и меньшая кислотность мета-изоборнилфенола и 5-терпеногваяколов по сравнению с пара-изомерами есть следствие того, что объёмистый мета-заместитель способен создавать пространственные препятствия сольватации фенолят-аниона, уменьшая тем самым его стабильность, а следовательно, и равновесную концентрацию в растворе. Подтверждение того, что здесь сказывается именно нарушение сольватной оболочки фенолят-анионов, а не пространственные препятствия сольватации, облегчающей отрыв протона от нейтральных молекул, было получено нами при рассмотрении значений δ_{OH} и обсуждается ниже.

Рассмотрение молекулярных моделей Дрейдинга с учётом эффективных ван-дер-ваальсовских радиусов (r) /6,7/ фрагментов сольватированных фенолят-анионов показало, что такое нарушение сольватной оболочки вполне возможно, даже если в сольватации участвуют только молекулы воды, не говоря уже о более крупных молекулах спирта или других органических растворителей. Пространственный эффект проявляется наиболее значительно, если в мета-положении находится изоборнильный заместитель (6). По-видимому, ни одна из молекул воды, гидратирующих фенолят-анион, не может находиться в плоскости

ароматического ядра^{x/} из-за пространственных взаимодействий с атомами водорода ($\tau = 1,2 \text{ \AA}$) в орто-положениях. Но даже если гидратирующая молекула воды располагается в плоскости, перпендикулярной к плоскости ядра^{xx/}, и если валентный угол между связью $\text{C}-\text{O}^\ominus$ и связью $\text{O}^\ominus-\text{H}-\text{O}$ ($\varphi = 2,5 \text{ \AA} / 6/$) близок к 110° (для координационного числа атома кислорода в анионе, равного 4 /7/), то минимальное расстояние от атома O молекулы воды до центра ближайшей метильной группы в мостиках изоборнильного мета-заместителя в фенолят-анионе (III) со-



ставляет $\sim 3,5 \text{ \AA}$, что на $0,4 \text{ \AA}$ меньше суммы ван-дер-ваальсовских радиусов молекулы воды ($1,93 \text{ \AA}$ /7/ и метильной группы ($2,0 \text{ \AA}$). Подобное, но более слабое взаимодействие должно иметь место и в случае других объёмистых мета-заместителей, которые по мере увеличения их

суммарных ван-дер-ваальсовских радиусов (оценены по молекулярным моделям) располагаются в ряд трет.-бутил ($\tau = 3,4 \text{ \AA}$) < норборнил ($\tau = 4,3 \text{ \AA}$) \approx изокамфил ($\tau = 4,5 \text{ \AA}$) < изоборнил ($\tau = 5,5 \text{ \AA}$); в соответствии с этим наблюдается уменьшение значений ΔpKa (таблица I).

Ранее Вепстером и сотрудниками /8,9/ было предложено использовать значения pKa мета- и пара-замещённых фенолов для определения констант заместителей σ^H , свободных от составляющей прямого полярного сопряжения с реакционным центром. Воспользовавшись значением константы реакции $\rho^H = 2,680$, найденным для ионизации фенолов в 50%-ом спирте интерполяцией данных Вепстера /8/, мы попытались оценить значения $\sigma^H = (\text{pKa}^0 - \text{pKa}) / \rho^H$ для терпеновых заместителей

^{x/} Положение, в котором достигалось бы максимальное перекрывание эффективных радиусов гидратирующей молекулы воды и объёмистого мета-заместителя.

^{xx/} Положение с наименьшим перекрыванием эффективных радиусов этой молекулы и мета-заместителя.

(а-б). Найденные нами значения $\sigma_{\text{мета}}^H$ (таблица 2) являются кажущимися, так как явно содержат значительную пространственную составляющую, что наглядно видно при сравнении их с $\sigma_{\text{мета}}^H$ для менее объёмистых алкилов. Значения $\sigma_{\text{пара}}^H$ можно признать удовлетворительными на основании сравнения их с $\sigma_{\text{пара}}^H$ других алкилов; единственное исключение представляет значение $\sigma_{\text{пара}}^H$ трет.-бутила, которое сильно отличается от $\sigma_{\text{пара}}^H$ по Вепстеру, но совпадает с σ° по Тафту для этого заместителя /9/.

Таблица 2.

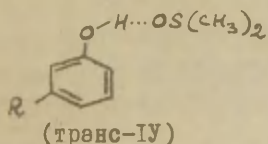
Сопоставление различных констант σ для алкильных заместителей.

	Заместитель	Найдено нами		По данным сводок /9,10/		
		σ^H (по pKa)	σ (по δ_{OH})	σ^H по Веп- стеру	σ° по Тафту	σ по Гам- мету
мета-	CH ₃	-0,052	-0,073	-0,069	-0,07	-0,069
	C ₂ H ₅	-	-	-0,072	-	-0,07
	CH ₂ CH ₂ CH ₃	-	-	-	-	-0,05
	CH(CH ₃) ₂	-	-	-0,068	-	-0,07
	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	-	-	-	-	-0,07
	C(CH ₃) ₃	-0,160	-0,125	-0,067	-	-0,120
	Норборнил	-0,100	-0,125	-	-	-
	Изокамфил	-0,105	-0,132	-	-	-
	Изоборнил	-0,175	-0,132	-	-	-
пара-	CH ₃	-0,130	-0,151	-0,129	-0,15	-0,170
	C ₂ H ₅	-	-	-0,117	-	-0,151
	CH ₂ CH ₂ CH ₃	-	-	-	-	-0,13
	CH(CH ₃) ₂	-	-	-0,098	-	-0,151
	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	-	-	-	-	-0,16
	C(CH ₃) ₃	-0,180	-0,165	-0,136	-0,18	-0,197
	Норборнил	-0,100	-0,177	-	-	-
	Изокамфил	-0,100	-0,177	-	-	-
	Изоборнил	-0,105	-0,165	-	-	-

В отличие от ρ_K и $\Delta\rho_K$, значения δ_{OH} и $\Delta\delta_{OH} = (\delta_{OH})_{\text{пара}} - (\delta_{OH})_{\text{мета}}$ (таблица 1) практически не обнаруживают зависимости от структуры и эффективного объема мета-заместителей. Отсутствие пространственных влияний объемистых мета-заместителей на δ_{OH} терпенофенолов в ДМСО можно объяснить тем, что фенолы образуют с ДМСО в достаточно разбавленных растворах (25% мольных и ниже) прочные молекулярные комплексы 1:1 с участием водородной связи. В таких комплексах типа (транс-IV) заместитель R и группа $[O-H \cdots OS(CH_3)_2]$ находятся исключительно в выгодном транс-положении друг к другу, поскольку известно, что свобода вращения фенольного гидроксила ограничена /11,12/ и что он расположен в одной плоскости с ароматическим ядром даже в пространственно затрудненных комплексах 2,6-диалкилфенолов с растворителями /13/.

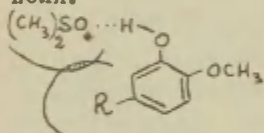
Отсюда следует, что пространственные препятствия со стороны мета-заместителей не должны играть существенной роли и при сольватации нейтральных молекул фенолов другими комплексообразующими растворителями, в том числе водой, спиртом или ацетоном. Поэтому мы считаем, что обсуждавшееся выше понижение кислотности мета-изомеров обусловлено пространственными препятствиями сольватации именно в фенолят-анионах (III).

Недавно на примере серии, включающей 20 мета- и пара-замещенных фенолов, было найдено, что значения δ_{OH} в ДМСО хорошо подчиняются уравнению Гаммета ($\rho = 1,536$, коэффициент корреляции 0,995, для корреляции использовались значения σ по Джаффе), и было предложено определять новые константы заместителей, используя простую ^{зависимость} $\sigma = 0,651 (\delta_{OH}^o - \delta_{OH}) + 0,031$ /14/. Рассчитанные нами по этому уравнению значения σ мета- и пара-алкильных и терпеновых заместителей (таблица 2), в отличие от σ_K , не обнаруживают каких-либо аномалий в пределах точности их определения и, по-видимому, правильно отражают электронные влияния этих заместителей.

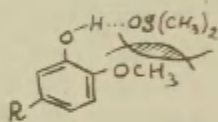


Пространственное влияние объемистого заместителя на химический сдвиг гидроксильного протона обнаружено нами у 5-терпеногваяколов. Об этом

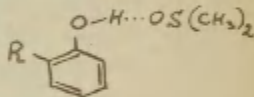
свидетельствует величина $\Delta\delta_{\text{OH}}$ терпеногваяколов, которая имеет обратный знак по сравнению с терпенофенолами (таблица I). По-видимому, комплексы 5-терпеногваяколов с ДМСО существуют преимущественно в цис-форме (цис-У), поскольку в ней нет присущего транс-форме (транс-У) сильного пространственного взаимодействия между группами $[O-H \cdots OS(CH_3)_2]$ и $OSCH_3$. Но в форме (цис-У), как свидетельствуют молекулярные модели, имеется пространственное взаимодействие между группой $[O-H \cdots OS(CH_3)_2]$ и объёмистым терпеновым заместителем R. В результате этого в комплексах 5-терпеногваяколов (мета-изомеры) с ДМСО водородная связь оказывается слабее, а электронная плотность на протоне группы OH больше, чем в подобных комплексах 4-терпеногваяколов (пара-изомеры), где пространственное влияние не имеет места. Поэтому сигнал протона группы OH мета-изомеров находится в области более сильного поля.



(цис-У)



(транс-У)



(транс-УІ)

Рассуждения о структуре комплексов фенолов с ДМСО наводят на мысль о возможности использования значений δ_{OH} орто-замещенных фенолов в ДМСО для определения констант σ орто-заместителей, так как и в этом случае комплексы должны существовать преимущественно в транс-форме (транс-УІ), вероятно, свободной от пространственных взаимодействий между заместителями. Представляется интересной экспериментальная проверка этого предположения.

В заключение следует отметить, что обнаруженные нами пространственные эффекты объёмистых мета-заместителей могут в той или иной степени проявиться и в других реакциях мета-трет.-бутил- и мета-терпенофенолов (I а-г) и их производных, например, при щелочном гидролизе их пара-толуолсульфонатов, константы скорости которого предложено использовать для определения величин индукционных постоянных σ^+ для замещенных фенилов /15/.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружено пространственное влияние объёмистых алкильных мета-заместителей на константы ионизации мета-трет.-бутил и мета-терпенофенолов и на химический сдвиг гидроксильных протонов 5-терпеногваяколов.

2. Проведена оценка влияния терпеновых заместителей в шкале σ -констант.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.А.Хейфиц, И.С.Аульченко, Тр. ВНИИХДВ, вып.8, Пищепромиздат, М., 142 (1968).
2. И.С.Аульченко, Л.А.Хейфиц, Сб. ЖОрХ "Проблемы получения полупродуктов промышленности органического синтеза", 122 (1967).
3. А.Альберт, Е.Сергент, "Константы ионизации кислот и оснований", Изд-во "Химия", М. (1964).
4. B.Martin, A.Weise, H.-J.Niclas, Angew. Chem., 79, 340 (1967).
5. F.G.Bordwell, G.D.Cooper, J.Am.Chem.Soc., 74, 1058 (1952); G.Schwarzenbach, E.Rudin, Helv.Chem.Acta, 22, 360 (1939).
6. Л.Паулинг, "Природа химической связи", Госхимиздат, 187 (1947).
7. Н.А.Измайлов, "Электрохимия растворов", гл.5, Изд-во "Химия", М. (1966).
8. H.Van Bekkum, P.E.Verkaide, B.M.Wepster, Rec.trav.chim., 78, 815 (1959).
9. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин, "Корреляционный анализ в органической химии", разделы I и III, Изд-во Ростовского Ун-та (1966).
10. G.B.Barlin, D.D.Perrin, Quart.Rev., 20, 75 (1966).
11. L.A.Cohen, W.M.Jones, J.Am.Chem.Soc., 85, 3397, 3402 (1963).
12. K.U.Ingold, Canad. J.Chem., 40, III (1962).
13. В.Ф.Быстров, В.В.Ершов, В.П.Лезина, Опт. и спектр., 17, 538 (1964).

14. J.G. Траунхам, G.A. Кнesel, J.Org.Chem., 31, 3350 (1966).
15. В.Ш. Маремьяе, В.А. Пальм, Реакционная способность органических соединений, I, (2), 85 (1964).

УДК 541.67 + 547.599 + 547.563

Steric Effects of Bulky meta-Substituents in the Terpenophenols upon their Ionisation Constants

I.S.Aulchenko, L.A.Kheifits.

All - Union Scientific Research Institute
for Synthetic and Natural Perfumes,
Moscow

Received August 6, 1968.

Summary

Ionisation constants of alkyl - and terpenophenols (I and II, $X=H$, $R=\alpha-\delta$) in 50% ethanol and of terpenoguaiacols (I and II, $X=OCH_3$, $R=\alpha,\delta$) in 70% acetone at 25° have been determined by potentiometric titration. For the same Substances the chemical shift of hydroxy protons (δ_{OH}) in dimethylsulfoxide (DMSO) have been also specified. The data on pK_a and δ_{OH} are represented in the Table I. Comparison of values of $\Delta pK_a = pK_a^{para} - pK_a^{meta}$ demonstrate that meta- and para-isomers of tert-butyl-, norbornyl- and isocamphylphenols differ much less when compared with meta- and para-cresols. Meta-isobornylphenol (Ic, $X=H$) proved to be less acid than para-isobornylphenol (IIc, $X=H$) and 5-terpenoguaiacols (Ia, δ , $X=OCH_3$) to be less acid than 4-terpenoguaiacols (IIa, δ , $X=OCH_3$). At the same time $\Delta\delta_{OH} = (\delta_{OH})_{para} - (\delta_{OH})_{meta}$ did not show any significant differences between terpenophenols and cresols, but in terpenoguaiacols $\Delta\delta_{OH}$ had a reverse sign (table I).

Based on these data and when considering the molecular models a conclusion was put forward that the bulky alkyl meta-substituent R was capable of creating steric hindrances to solvation of phenoxide - anion (III) and of decreasing its stability. This resulted in decreasing acidity of meta-isomers in comparison with para-isomers. With the increase of steric hindrances to solvation the meta-substituents studied are arranged in the series : tert.-butyl < norbornyl \approx isocamphyl < isobornyl, this series corresponds

to the increase of their effective volumes.

By pKa-values we have found the σ^H constants by Wepster /6/ of terpenic substituents (table II); the obtained σ_{meta}^H constants are most likely to have a considerable steric component.

Steric effects of meta-substituents upon a chemical shift of hydroxy protons have not been found in meta-terphenols, but they are present in 5-terpenoguaiacols. It can be explained by the peculiar structure of complexes of these compounds with DMSO (trans- or cis-forms of complexes, see Figs IV-V in the Russian text).

Using σ_{OH} values the values of σ Hammett /II/ of terpenic substituents have been calculated. The results obtained have been compared with the literary data /9,10/ for other alkyls (table II).

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

II Влияние температуры на корреляцию между
сольватохромным эффектом и константами ско-
рости гидрирования производных 2-нитрофурана.

А.В.Финкельштейн, Г.А.Реутов

Сибирский технологический институт

Красноярск

Поступило 30 сентября 1968 г.

Сопоставление констант скорости каталитического
гидрирования 5-замещенных производных 2-нитрофурана
с сольватохромным эффектом последних [1] показало
наличие нижеследующей зависимости между этими величи-
нами

$$\lg k = a + b \Delta \nu_{1,2} \quad (I),$$

т.е. привело к уравнению регрессии $\lg k$ по $\Delta \nu_{1,2}$,
полностью совпадающему с тем, которое было ранее об-
наружено для процесса гидрогенизации реакционного
центра γ нескольких классов ароматических соеди-
нений вида $R_6C_6H_4Y$ (см. напр. [2]) и получено в обще-
виде из гипотезы о возможности своеобразного "модели-
рования" активированных комплексов некоторых реакций
сольватами [3].

Таким образом полученный в [1] эксперименталь-
ный материал свидетельствует о возможности распро-
странения предложенного в [2,4,5] метода приближен-


ного расчета констант скорости по величине сольватохромного эффекта на процессы гидрирования некоторых гетероциклических соединений. Но поскольку изучался только один класс гетероциклических соединений и его превращение осуществлялось при 293° на одном катализаторе, справедливость сказанного выше требует дальнейшей экспериментальной проверки. С этой целью в настоящей работе было предпринято изучение каталитического гидрирования α - нитрофуранов при пяти различных температурах. Это представлялось нам тем более интересным, что для гидрирования ряда ароматических соединений установлена как независимость общего вида уравнения I от температуры, так и нижеследующая связь параметров " α " и " β " этого уравнения с последней [5-9]

$$\alpha = B_0 - \frac{E_0}{2,303 RT} \quad (2)$$


$$\beta = C_1 - \frac{C_2}{T} \quad (3)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектами исследования служили семь тщательно очищенных 5-замещенных производных 2-нитрофурана (см. табл. I и 2), полученных известными методами [10, 11]. Гидрирование нитрофуранов осуществлялось в среде метанола при $298, 303, 308, 313$ и 318°K и давлении водорода 10^5 н/м^2 . Реактором служила обычная

Таблица 1.
Константы скорости каталитического гидрирования
соединений вида O_2N  R

№ № п/п	R	$10^4 \cdot k$ м моль/мин		
		298°	303°	308°
1	CH_2OH	116	186	231
2	CHO	138	192	270
3	$CONH_2$	164	230	275
4	$CONHC_6H_5$	173	246	316
5	CH_2OOCCH_3	200	278	373
6	$CH(OOCCH_3)_2$	218	280	394
7	$COOC_6H_5$	216	316	423

Таблица 2.
Константы скорости гидрирования и сольватсхромный
эффект соединений вида O_2N  R

№ № п/п	R	$10^4 \cdot k$ м моль/мин		$\Delta\nu_{12}$ см ⁻¹
		313°	318°	
1	CH_2OH	324	462	1640
2	CHO	346	481	1570
3	$CONH_2$	407	560	1260
4	$CONHC_6H_5$	417	590	1180
5	CH_2OOCCH_3	506	694	910
6	$CH(OOCCH_3)_2$	533	802	710
7	$COOC_6H_5$	515	813	590

утка с рубашкой для термостатирования. Качалка, на которую закреплялась утка, давала 1400 односторонних качаний в минуту. В качестве катализатора использовался палладий, нанесенный на окись алюминия. Все опыты по гидрированию проводились в нижеследующем порядке. 200 мг окиси алюминия, 1 мл раствора хлорида палладия, содержащего 2,2 мг металлического палладия в миллилитре, и 45 мл метанола помещались в утку и обрабатывались водородом при 298°K 30 минут. Далее в утку вводился один миллимоль исследуемого вещества и еще 5 мл метанола, устанавливалась желаемая температура и велось гидрирование с непрерывным наблюдением за его ходом. В указанных условиях все перечисленные в таблицах 1 и 2 нитрофураны гидрировались по нулевому порядку относительно восстанавливаемого вещества до соответствующих фуриламинов. Наиболее вероятные значения констант скорости гидрирования семи изучавшихся нами замещенных 2-нитрофуранов, рассчитанные обычным путем, приведены в таблицах 1 и 2. Здесь же даны значения $\Delta V_{1,2}$, взятые из [1].

Далее в соответствии с поставленной задачей на основании данных таблиц 1 и 2 были построены графики зависимости $\lg k$ от $\Delta V_{1,2}$, представленные на рисунке 1. Как явствует из последнего при обследованных температурах между логарифмами констант скорости гидрирования и значениями величины сольватохромного

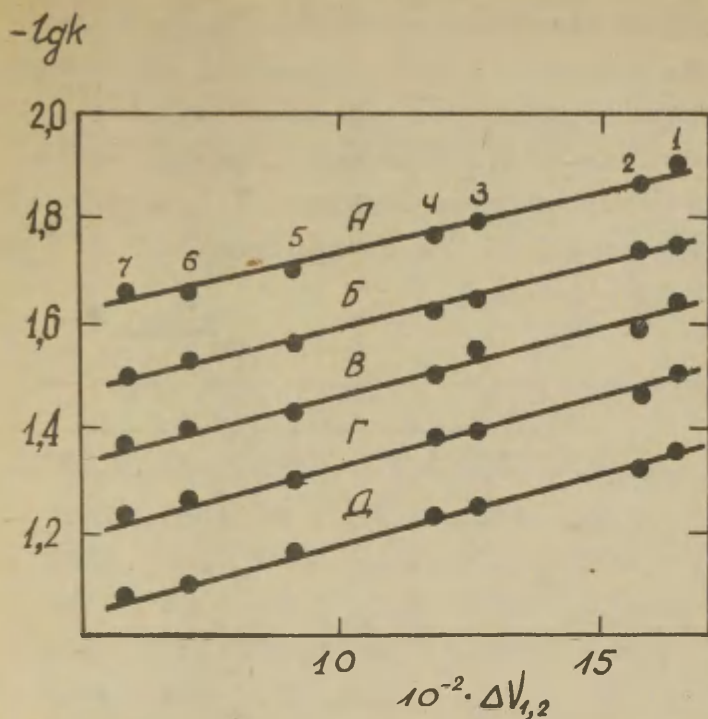


Рис. I. Зависимость констант скорости гидрирования от величины сольватохромного эффекта нитрофуранов при 298 (А), 303 (Б), 308 (В), 313 (Г) и 318°К (Д). Номера точек соответствуют таблицам I и 2.

эффекта нитрофуранов наблюдается отчетливая линейная корреляция, которая, как показала аналитическая обработка данных, представленных в таблицах I и 2, хорошо описывается уравнением I. Значения параметров этого уравнения, стандарты (σ), коэффициенты корреляции (r) и критерии Стьюдента (t) приведены в таблице 3.

Таблица 3.

	T° К				
	298°	303	308	313	318
- α	1,522	1,368	1,237	1,095	0,937
- $10^3 \beta$	0,209	0,218	0,226	0,236	0,244
r	0,991	0,991	0,976	0,993	0,999
σ	0,010	0,020	0,020	0,010	0,004
t	16,6	16,6	10,0	18,6	85,2

Как следует из данных таблицы 3 для всех обследованных температур имеет место вполне хорошая корреляция $\lg K$ по $\Delta V_{1,2}$, которая, как показывают критерии Стьюдента, не носит характера случайного совпадения. Таким образом мы имеем полное основание для утверждения, что общий вид уравнения регрессии $\lg K$ по $\Delta V_{1,2}$ для процесса гидрирования 2-нитрофуранов на палладиевом контакте не зависит от температуры; аналогичная картина имела место при гидрировании различных

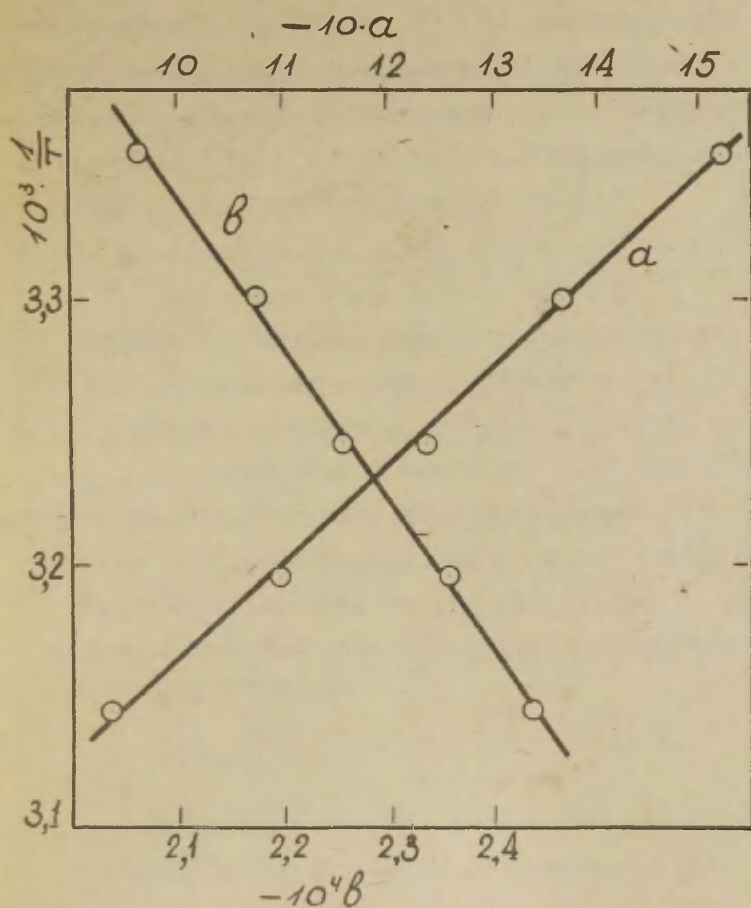


Рис.2. Зависимость параметров " α " и " β " от температуры.

производных бензола [5-9]. Что касается параметров этого уравнения, то " α " возрастает с ростом температуры, а " β " - уменьшается. Аналитическая обработка данных, приведенных в таблице 3, привела к следующим уравнениям

$$\alpha = 7,74 - \frac{2770}{T} \quad (4)$$

$$\beta = - 0,749 \cdot 10^{-3} + \frac{0,16}{T} \quad (5),$$

которые, находясь в хорошем согласии с уравнениями 2 и 3, вполне удовлетворительно, как видно из рисунка 2, описывают зависимость параметров уравнения I от температуры для изучавшегося процесса.

Поскольку полученные выше результаты согласуются с общими соображениями, изложенными в [2], мы склонны их рассматривать как еще одно экспериментальное подтверждение выдвинутой в этом сообщении концепции.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.В.Финкельштейн, Г.А.Реутов, Реакционная способность органических соединений 5, 341 (1968).
2. А.В.Финкельштейн, Реакционная способность органических соединений 4, 310 (1967).
3. А.В.Финкельштейн, В.В.Иванов, Журнал физ.химии 42, 1824 (1968).
4. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина, Реакционная способ-

- ность органических соединений, 3, № 1, 126 (1966).
5. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина, Докл.АН СССР, 171, 915 (1966).
6. А.В.Финкельштейн, А.И.Ярошенко, Реакционная способность органических соединений, 3, № 3, 54 (1966)
7. А.В.Финкельштейн, В.В.Иванов, Реакционная способность органических соединений 4, 275 (1967).
8. А.В.Финкельштейн, В.В.Иванов, Реакционная способность органических соединений, 4, 605 (1967).
9. А.В.Финкельштейн, В.Л.Погребная, Изв.ВУЗ СССР, Химия и хим.технология 11, 1002 (1968).
10. *H. Gilman, G. Wright, J. Am. Chem. Soc.*, 52, 2552 (1930).
11. А.А.Пономарев, "Синтезы и реакции фурановых веществ", Изд.СГУ, Саратов, 1960 г.

УДК 541.127/128.13

Absorption Spectra and Reactivity of Some Heterocyclic Compounds. II The Temperature Influence on the Correlation between the Values of the Solvatochromic Effect and the Rate Constants of Hydrogenisation of Derivatives of 2-Nitrofuran.

A. V. Finkelstein, G. A. Reutov

Siberian Institute of Technology, Krasnojarsk, USSR.

Received September 30, 1968.

S U M M A R Y

The kinetics of the catalytic hydrogenisation of seven 5-substituted derivatives of 2-nitrofuran have been studied in methanol at 298, 303, 308, 313 and 318° K; hydrogen pressure being 10^5 n/m². The palladium catalyst dispersed on aluminium oxide was used.

The values of hydrogenisation rate constants (at 298, 303, 308, 313 and 318° K) calculated from obtained kinetical data are listed in the tables 1 and 2.

It is established that the logarithms of the rate constants of catalytic hydrogenisation of some substituted nitrofurans at different temperatures are in fair linear dependence on the values of the solvatochromic effect (Fig. 1, Table 3).

It is therefore suggested that the temperature doesn't influence on the form of the $\lg k - \Delta \nu_{1,2}$ correlation equations. It was found also that there exists a linear relationship between the parameters

"a" and " δ " of this correlation equations and reciprocal temperature (eq. eq. 4, 5; Fig. 2).

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИОННУЮ
СПОСОБНОСТЬ И ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ
СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ГИДРАЗИНОВОГО
РЯДА.

В.В.Воеводский, Р.И.Зусман, Е.И.Егорова,
Д.Н.Молин и Н.Д.Чувылкин

Институт химической кинетики и горения СО АН СССР,
г.Новосибирск

Поступило 30 сентября 1968 г.

Одним из важных аспектов исследования в области химии окислительно-восстановительных реакций является изучение взаимосвязи между электронным строением реагентов и их реакционной способностью. Для изучения этого вопроса особенно удобны реакции ионов переменной валентности со свободными радикалами. В таких системах можно изменять электронное строение обоих реагентов независимо друг от друга: иона - путем введения в его координационную сферу различного типа лигандов -, и радикала - введением соответствующих заместителей.

Большинство исследований в этом направлении посвящено изучению влияния комплексообразования иона металла на механизм и скорости окисления и восстановления короткоживущих свободных радикалов - например, полиакриламидного радикала в процессе полимеризации [1], алкильных радикалов, образующихся при термическом и каталитическом разложении перекисей и гидроперекисей [2,3,4] и, наконец, на скорость реакций с наиболее элементарными восстановительными агентами радикального типа - атомом водорода [5,6] и сольватированным электроном [7]. Влияние электронного строения радикалов на

их реакционную способность в реакциях указанного типа исследовано в значительно меньшей степени, причем эти сопоставления (по оценке самих авторов) носят чисто качественный характер. В ряде работ изучалось влияние электроноакцепторных и электронодонорных групп, присоединенных к α -углероду свободного радикала на его способность окисляться ионами двухвалентной меди. Так при введении электроноакцепторных групп типа $-CONH_2$ в этильный радикал [8]; $-CN$ — в полимерный метилметакрилатный радикал [9] окисление соответствующих радикалов замедляется. Авторы считают, что этот эффект вызван взаимодействием введенной группы с неспаренным электроном и понижением в результате этого эффективной электронной плотности на α -углероде. В случае же, когда заместителем является алкильный, винильный или арильный остаток [10], окисление соответствующего радикала ускоряется.

В упомянутых выше работах объектами исследования служили активные свободные радикалы, которые реагируют с ионами с очень большими скоростями. Это обстоятельство делает невозможным изучение электронной структуры радикалов и осложняет кинетическое исследование таких систем.

Поэтому для установления количественных закономерностей нам представляется более целесообразным исследование окислительно-восстановительной реакции стабильных свободных радикалов с ионами.

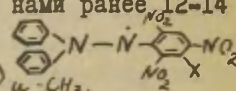
В качестве объектов исследования нами были взяты свободные стабильные радикалы гидразинового ряда, производные α, α' -дифенил- β -пикрилгидразида (ДФПГ) с заместителями в метаположении пикрильного кольца. Из работы [11] известно, что они проявляют различную реакционную способность при взаимодействии с фенил- β -нафтиламином.

Кинетические характеристики производных ДФПГ были изучены в реакции восстановления их ионами двухвалентного железа. Эта система была выбрана нами ранее для исследования влияния комплексообразования иона Fe^{2+} [12, 13].

Кроме того, нам представлялось интересным исследовать влияние заместителей на изменение электронной структуры радикала. Для этого были изучены спектры ЯМР соответ-

ствующих гидразинов (ДФПГ-Н)^{*)} и проведен теоретический расчет молекулярных орбиталей пикрильного кольца.

Экспериментальная часть.

Очистка и проверка чистоты реактивов производилась по общепринятым методикам, использованным нами ранее [2-14]. Образцы производных ДФПГ с общей формулой  где X представлен рядом -OCH₃, -Cl, -H, -NH₂, -CH₃ были синтезированы на кафедре органической химии Уральского политехнического института в г. Свердловске и любезно представлены нам проф., д.х.н. Р.О. Матвеевым и к.х.н. Л.И. Сташковым, за что авторы приносят им глубокую благодарность.

Кинетические исследования проводились спектрофотометрическим методом [13, 14] на приборе СФ-10. Реакция исследовалась в бутиловом спирте в присутствии 0,05 м/л перхлората натрия при температуре 22,5°C. Константа скорости K определялась путем обработки кинетических данных в линейных анаморфозах вида $\lg \frac{D}{D_0} - \lg \frac{D - D_\infty}{D_0 - D_\infty} = \frac{K}{2,3} (R_0 - M_0) t$. Здесь D - оптическая плотность реакционной смеси, причем индекс "0" соответствует исходному раствору, "∞" - раствору после завершения реакции, значение без индекса - оптической плотности раствора в данный момент времени. R₀ и M₀ - исходные концентрации в реакционной смеси ДФПГ и Fe соответственно. Точность определения константы скорости составляла 6%.

Спектры ЯМР снимались на спектрометре высокого разрешения "JNM-4H-100" в диоксане при t = 27°C. Предварительными опытами было показано, что сдвиг сигнала протона пикрильного кольца не зависит от концентрации гидразина.

*) Сигналы ЯМР от самих свободных радикалов наблюдать не удастся из-за сильного уширяющего действия неспаренного электрона.



Теоретические расчеты делались в приближении метода молекулярных орбит Хюккеля. Составленная программа обчис- тывалась с помощью вычислительной машины ВМ-1.

Результаты экспериментов и их обсуждение.

Полученные нами константы скорости реакции производ- ных ДЭПГ с ионом Fe^{2+} и сдвиги протона пикрильного кольца δ_H соответствующих гидразинов собраны в таблице I. В этой же таблице приведены суммарные расщепления на α и β -азотах в спектрах ЭПР радикалов [15].

Таблица I

Данные по реакционной способности и электронной структуре радикалов.

X	-OCH ₃	-C ₆ H ₅	-H			-CH ₃
k д/моль сек	376,6	94,2	32,2	9,4	7,5	4,0
δ_H , м*	551,4	545,3	534,1	526,0	523,0	538,8
$A_\alpha + A_\beta$ *** ± 0,2 э	17,39	17,39	17,68	17,39	17,39	17,39

*) при 22,5°C в бутиловом спирте в присутствии 0,05M Na₂C₂O₄

**) относительно диоксана в слабое поле, $V_0 = 100$ мГц.

***) сумма констант сверхтонкого расщепления на атомах азота [15].

Сравнение величин k_g и δ_H (рис. I) показывает, что реакционная способность радикалов меняется симбатно с ве- личиной химического сдвига, исключение составляет лишь

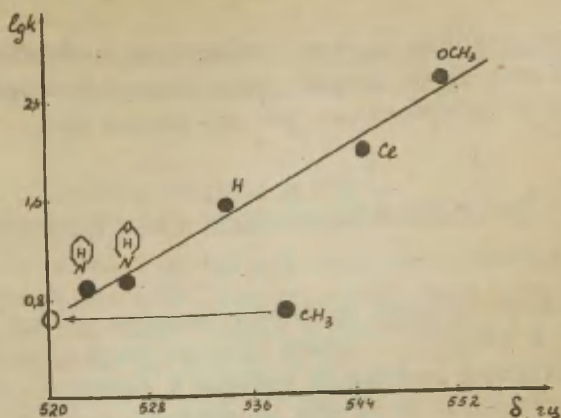


Рис. 1 Зависимость логарифма константы скорости реакции производных ДФПГ с ионом Fe^{2+} от химического сдвига протона пикрильного кольца соответствующих гидразинов.

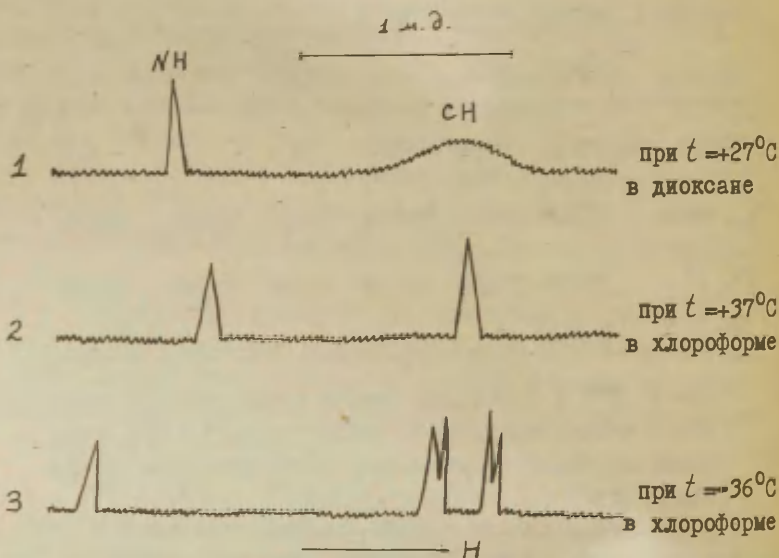
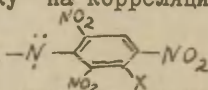


Рис. 2 участок спектра ЯМР ДФПГ-Н в разных условиях.

CH_3 - производное ДФПГ-Н^{*)}. В отличие от сдвига δ_H расщепление $A_x + A_y$ не чувствительно к влиянию заместителя.

Интересно отметить, что в спектрах всех производных ДФПГ-Н сигнал пикрильного протона представляет собой узкую одиночную линию, тогда как в незамещенном гидразине эта линия уширена (рис. 2, спектр 1). Одной из причин этого уширения могли бы служить переходы между двумя пространственными конфигурациями этого гидразина, в результате которых неравноценные положения двух протонов пикрильного кольца усредняются не полностью. Действительно, в соответствии с таким объяснением при повышении температуры линия пикрильных протонов сужается (спектр 2), а при понижении - расщепляется на два дублета (спектр 3).

В замещенных ДФПГ-Н стабилизируется одна из двух возможных конформаций, поскольку сигналы не уширены, и, как было показано на примере $-\text{OCH}_3$ -производного, не расщепляются при понижении температуры. Причиной стабилизации определенной конформации является, по-видимому, взаимодействие дипольных моментов заместителя и $>\text{N}-\text{N}-$ группы гидразина. Поскольку диполь CH_3 -группы направлен противоположно диполям остальных заместителей, можно предположить, что выпадение CH_3 -производного из линейной корреляции (рис. 1) связано с тем, что в этом случае стабилизируется другая конфигурация, нежели в остальных гидразинах. Действительно, учет различия в сдвигах для двух конфигураций, полученный из спектра ЯМР незамещенного гидразина (рис. 2, спектр 3), возвращает точку на корреляционную прямую.

При расчете фрагмента , в отличие от предыдущей работы [16], наряду с мезомерным учитывался и индуктивный эффект. В качестве заместителя

^{*)} Сдвиги сигнала протона NH -группы не коррелируют с реакционной способностью, что, вероятно, обусловлено влиянием межмолекулярных водородных связей на положение этого сигнала.

X выступали атомы хлора, кислорода (для группы $-\ddot{O}-CH_3$), азота ($-\ddot{N}<$), а также метильная группа (модель гетероатома [17]) и атом водорода. При выборе необходимых для расчета параметров использовались известные соотношения для гетероатомов:

$$d_x = d_o + h_x \beta_o; \quad \beta_{cx} = K_{cx} \beta_o;$$

где d_o и β_o — соответственно кулоновский и резонансный интегралы для бензола. Значение кулоновского интеграла для атома азота в нитрогруппе было взято равным $d_N = d_o + 2\beta_o$, резонансные интегралы β_{No} и β_{cN} были приняты равными $0,7\beta_o$ и β_o соответственно, при этом считалось, что NO_2 -группа вносит в π -систему четыре электрона. Кулоновский интеграл атома кислорода равнялся $d_o = d_o + \beta_o$. В случае других гетероатомов значения h и K брались следующими: $h_N = 1$; $K_{c-N} = 0,8$; $h_{cN} = 2$; $K_{c-c} = 0,4$; $h_o = 2$; $K_{c-o} = 0,8$; $h_{cN} = 2$; $K_{c-CH_3} = 0,7$.

Индуктивный эффект, оказываемый заместителями на соседние атомы углерода бензольного кольца учитывался согласно [17] по формуле $\delta_c = 0,1 h_x$.

Результаты расчета представлены в таблице 2, где величины A выражены в единицах резонансного интеграла для бензола β_o . За нулевой уровень отсчета энергии взят уровень с энергией $\epsilon = d_o$. Величины зарядовых плотностей приведены лишь для атомов азота q_N и углерода, связанного с атомом N — q_{c-N} . Для объемных заместителей $-N(H)$ и $-OCH_3$ в таблице даны также величины $A_{индукт.}$, полученные в предположении о том, что орбиты неподеленных пар электронов расположены в плоскости пикрильного кольца и, следовательно, заместитель оказывает лишь индуктивное влияние.

Как следует из табл. 2, величины A изменяются симбатно с реакционной способностью, если для заместителя $-O-CH_3$ принять значение $A_{индукт.}$, а для $-\ddot{N}<$ промежуточное между A и $A_{индукт.}$. Такой выбор можно считать оправданным, поскольку, как показывает рассмотрение на молекулярных моделях "Eugon", стерические затруднения полностью исключают сопряжение неподеленной пары $-OCH_3$ группы с π -системой. В случае же заместителя $-N(H)$

небольшое сопряжение вероятно возможно. Кроме того, не исключено, что этот заместитель деформирует соседние NO_2 -группы, и это приводит к дополнительным эффектам, не учтенным в расчете.

Таблица 2

Величины зарядовых плотностей (q) и энергии низшей незаполненной орбиты (A) пикрильного кольца, рассчитанные по методу МО ДКАО.

X	q_N	q_{CH}	A	$A_{индукт.}$
-OCH ₃	+0,308	+0,252	0,354	0,367
-Se	+0,311	+0,251	0,364	
-H	+0,310	+0,253	0,359	
-N<	+0,307	+0,252	0,351	0,365
-CH ₃	+0,308	+0,254	0,352	

Величины зарядовых плотностей q_N и q_{CH} при введении заместителей изменяются весьма незначительно. Оценки показывают, что такие изменения q_{CH} не могут привести к наблюдаемому диапазону изменения химических сдвигов. Вероятно основными механизмами влияния заместителя на химический сдвиг является индукция по σ -связям и пространственное влияние электрического поля диполя заместителя, приводящее к поляризации C-H связи. Проведенные нами расчеты по формуле Бекингема - Машера [18] показали, что последняя причина действительно обеспечивает сдвиги, по порядку величины близкие к наблюдаемым на опыте.

В заключение отметим, что ни реакционная способность и химический сдвиг, ни рассчитанное сродство к электрону не коррелируют с σ -константами Тафта или Гаммета. Вероятно влияние заместителей в исследованном ряду соединений обусловлено по крайней мере тремя эффектами - индуктивным, мезомерным и стерическим. Тем не менее, даже в случае такого сложного влияния заместителей химический сдвиг, как показывает найденная корреляция, может быть использован для предсказания реакционной способности.

Авторы благодарны Т.В.Лешиной за обсуждение данных по спектрам ЯМР.

Л и т е р а т у р а

- I. E.Collinson, F.S.Dainton, B.Mile, S.Tazuke,
D.R.Smith, Nature, 198, 26 (1963)
2. I.Kumamoto, U.E.DeLaMare, F.F.Rust, J. Am. Chem. Soc.,
82, 1935 (1960)
3. E.Harold, DeLaMare, I.K.Kochi, F.F.Rust,
J. Am. Chem. Soc., 85, 1437 (1963)
4. I.K.Kochi, R.V.Subramanian, J. Am. Chem. Soc.,
87, 4855 (1965)
5. J.Halpern and J.Rabani, J. Am. Chem. Soc.,
88, 699 (1966)
6. M.Anbar, D.Meyerstein, Nature, 206, 818, (1965)
7. M.Anbar, E.J.Hart, J. Phys. Chem., 69, 973 (1965)
8. E.S.Dainton, M.Tordoff, Trans. Farad. Soc.,
53, 499, 667 (1967)
9. C.U.Bamford, A.D.Jenkins and R.Johnston, Trans.
Farad. Soc., 58, 1212 (1962)
10. I.K.Kochi, F.F.Rust, J. Am. Chem. Soc., 84, 3946
(1962)
- II. Л.И.Сташков, Р.О.Матевосян, К.О.Х., I, 554 (1965)
12. Р.И.Зусман, Ю.И.Наберухин, Д.Н.Молин, В.В.Воевод-
ский, Кинетика и катализ, 7, 414 (1966)
13. В.В.Воеводский, Р.И.Зусман, Г.И.Шамовская, Д.Н.Мо-
лин, Изв.СО АН СССР, серия хим. наук, вып. 3,
127 (1968)
14. Р.И.Зусман, Ю.И.Наберухин, В.В.Воеводский, Кине-
тика и катализ, 5, 740 (1964)
15. Р.О.Матевосян, Л.И.Сташков, ДАН СССР, 156, 106 (1964)
16. В.В.Воеводский, Д.Н.Молин, Р.И.Зусман, Е.И.Егорова,
Тезисы докладов на 8-ом международном симпозиуме
по свободным радикалам, 1967, г.Новосибирск.
17. Э.Стрейтвизер, "Теория молекулярных орбит", "Мир",
М. 1965.
18. A.D.Buchingham, Can. J. Chem., 38, 366 (1960),
J.J.Musher, J. Chem. Phys., 37, 34 (1962).

The Effect of the Substituents on the Reactivity and the Electronic Structure of the Hydrazyl Free Radicals.

V.V.Voevodsky, R.I.Zusman, E.I.Egorova, Yu.N.Molin;
N.D.Chuvylkin.

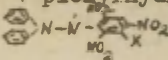
The Institute of the Chemical Kinetics and Combustion, Novosibirsk

Received September 30, 1968

S u m m a r y

The reaction of the hydrazyl free stable radicals with the ferrous ion in n-butyl alcohol has been investigated.

Besides that, the NMR chemical shift of the picryl ring proton signal of the corresponding hydrazines has been measured in p-dioxan (see table 1).

The rate constant for the reaction of the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) derivatives of the formula  decreases in the series of the substituents $X = -OCH_3, -Cl, -H, -N \text{ (in a ring)}, -N \text{ (in a ring)}, -CH_3$ by almost two orders.

A correlation between the rate constant of the reaction of the substituted DPPH with Fe^{2+} and chemical shift δ_H of the picryl ring proton signal was established (see table 1), the dependence between the logarithm of the rate constant and the δ_H being linear (fig.1).

For a number of the substituents (see table 2) the energy level of the lowest unoccupied orbital of the picryl ring obtained by MO LCAO calculations correlate with the reactivity and NMR shifts variations.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ИНТЕНСИВНОСТИ ПОЛОС КОЛЕБАНИЙ В ИК-СПЕКТРАХ АРОМАТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. 1. ВАЛЕНТНЫЕ КОЛЕБАНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ СН-СВЯЗЕЙ В АЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ШЕСТИЧЛЕННЫХ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ И ИХ N-ОКСИДЕЙ.

И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, Н.С.Колодина, А.А.Кане
Государственный институт прикладной химии. Ленинград

Поступило 29 октября 1968 г.

В недавно опубликованной работе /1/ исследован характер электронных влияний гетероатомных заместителей / $\overset{\cdot}{\text{N}}$, $\overset{\cdot}{\text{N}}-\text{O}^\cdot$, $\overset{\cdot}{\text{N}}$ / на подвижность атомов водорода CH_3 -групп в метильных производных гетероароматических соединений; методом ПМР-спектроскопии определены б-константы гетероатомных групп, занимающих различные положения в кольце пиридина, его N-окиси и четвертичной соли.

Продолжая поиски спектроскопических характеристик, пригодных для оценки б-констант гетероатомных групп, мы обратились к изучению ИК-спектров поглощения гетероароматических молекул. Известно, что интегральные интенсивности колебаний связей СН или интенсивности "групповых" колебаний заместителей, сочлененных с ароматическим кольцом, в гораздо большей степени, чем другие параметры ИК-спектров /частоты, полуширины полос и т.п./ чувствительны к изменениям электронной структуры молекул. В качественной форме это показано на многих примерах, детальные же исследования, включающие установление корреляционных зависимостей, немногочисленны.

Шмидом с сотрудниками /2,3/ найдено, что величины квадратного корня из интенсивности валентных колебаний CH_3 -, NH_2 -, CN -групп в о- и п- замещенных толуолах, анилинах и бензонитрилах, соответственно, изменяются

пропорционально β -постоянным Гаммета. Включив в рассмотрение данные по интенсивностям замещенных пиридинов, авторы определили значения β -констант гетероатома N для различных положений пиридинового кольца / $\beta_{2N} = 0,68$, $\beta_{3N} = 0,33$, $\beta_{4N} = 0,66$ /.

Предложенный в работе /2/ метод оценки β -констант гетероатомных заместителей представляется в принципе вполне оправданным, однако принятая авторами интерпретация спектроскопического материала недостаточно убедительна. Исходя из того, что на участке спектра $2800-3000 \text{ см}^{-1}$ часто наблюдается проявление резонанса Ферми, Шмид и сотр. /2,3/ при определении интегральных интенсивностей суммировали интенсивности всех наблюдаемых в этой области полос. Обращает на себя внимание заметное различие в числе учитываемых полос.

Ввиду того, что при переходе к менее симметричным и более сложным гетероароматическим молекулам растет число обертонов и составных частот, подвергающихся или не подвергающихся резонансу с валентными частотами CH метильной группы, их суммарная интенсивность при таком способе обработки может искусственно завышаться. Поэтому нам представлялось целесообразным на примере простых ароматических систем сравнить результаты обработки, произведенной Шмидом /2/, с корреляциями, получающимися при использовании интенсивностей отдельных полос или одной и той же совокупности полос, аналогичных полосам, наблюдаемым в ИК-спектре молекулы толуола^{х/}.

х/

В ИК-спектре толуола и его производных колебаниям метильной группы соответствует совокупность четырех частот $2869, 2922, 2953, 2978 \text{ см}^{-1}$, относящаяся при симметрии группы C_{3v} к неприводимым представлениям A_1 , B_1 и B_2 . Расщепление полосы B на две компоненты обусловлено тем, что свободное вращение группы CH_3 у всех этих молекул отсутствует.

По-видимому, наиболее рационально провести сопоставление интенсивности полосы симметричного колебания 2925 см^{-1} . Ее интенсивность достаточно велика и, как правило, весьма чувствительна к изменениям электронного строения молекул. Полоса имеет форму, близкую к лорентцовой, и хотя она частично перекрывается с полосой 2950 см^{-1} , это не мешает определению ее основных характеристик. Полосы 2950 и 2980 см^{-1} менее удобны, так как они сильно перекрывают друг друга и, кроме того, интенсивность полосы 2980 см^{-1} подвержена дополнительным изменениям вследствие наложения полос валентных колебаний CH ароматического кольца.^{x/}

В настоящей работе изучен ход изменения интенсивности полосы валентного CH колебания алифатических CH -связей (2925 см^{-1} или 2912 см^{-1}) в изомерных метилпиридинах, N -окисях и иодметилатах изомерных метилпиридинов, гетероароматических аналогах дифенилметана, некоторых замещенных толуолах и дифенилметанах по данным измерения их ИК-спектров в инертном (CCl_4) и полярном ($\text{CD}_3\text{OK} + \text{CD}_3\text{OD}$) растворителях. Произведено также сравнение интенсивностей сумм четырех колебательных полос.

^{x/} Оценка интенсивности полосы 2980 см^{-1} , основанная на разделении контура сильно перекрывающихся полос, вносит большую неопределенность в точность измеряемой величины и нередко приводит к ошибочным выводам. Так по сообщению авторов /2/, использовавших метод графического разделения контуров полос, они наблюдали появление интенсивной полосы CH -колебания CH_3 -группы с максимумом 2980 см^{-1} в ИК-спектрах 2- и 4-метилпиридинов. Исследуя спектры аналогичных дейтерометилпиридинов ($2\text{-CH}_3\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ и $4\text{-CD}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), мы убедились, что в согласии с результатами работы /4/ у α -изомера в области $2980\text{-}2990\text{ см}^{-1}$ вообще нет полосы, принадлежащей колебаниям CH_3 -группы, а у γ -изомера основная часть интенсивности обусловлена колебаниями ароматических CH -связей (см. рис. 1а и 1б).

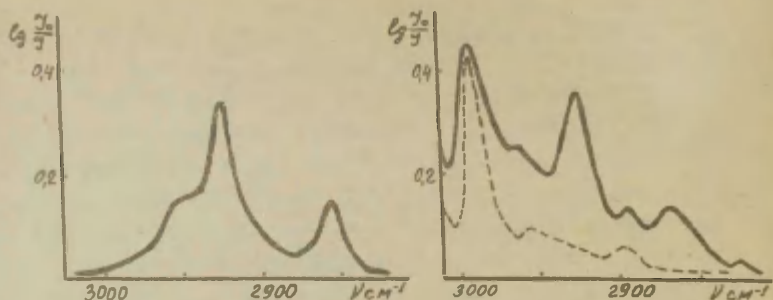


Рис.1. а. Спектр 2-метилпиридина ($\text{CH}_3\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)
 б. Спектр 4-метилпиридина ($\text{CD}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и $\text{CH}_3\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, концентрация атомов дейтерия в CH_3 группе 88 ат.%)

Результаты измерений интегральных интенсивностей полосы 2925 см^{-1} (или 2912 см^{-1}) и молярных коэффициентов экстинкции (ϵ_i) отдельных полос суммированы в таблицах 1 и 3.

Как видно из данных таблицы 1, электронодонорные заместители увеличивают интенсивность всех рассматриваемых полос колебаний, а электроноакцепторные уменьшают ее. Поскольку механические взаимодействия валентных колебаний CH_3 -группы с колебаниями ароматического кольца отсутствуют, полученные результаты указывают на то, что как интегральная интенсивность полосы 2925 см^{-1} , так и коэффициенты экстинкции ϵ_{2925} и $\sum \epsilon_i$ являются параметрами, чувствительными к передаче электронных эффектов гетероатомов и заместителей.

При переходе от инертного растворителя (CCl_4) к сильнополярному (раствор CD_3OK в CD_3OD) интенсивность полосы 2925 см^{-1} в ряду замещенных толуолов остается почти постоянной (исключение составляет м-нитротолуол, для которого наблюдается повышение величины

ϵ_{2925}); у метильных производных гетероароматических


Интенсивности и частоты колебаний метильной группы CH_3 --X

Таблица 1

№	X	ν см^{-1}	CCl_4			$\text{CD}_3\text{OK}+\text{CD}_3\text{OD}$		№	X	ν см^{-1}	CCl_4			$\text{CD}_3\text{OK}+\text{CD}_3\text{OD}$	
			ϵ_i	$\sum \epsilon_i$	$\sqrt{A_{2925}}$	ϵ_{2925}	$\sqrt{A_{2925}}$				ϵ_i	$\sum \epsilon_i$	$\sqrt{A_{2925}}$	ϵ_{2925}	$\sqrt{A_{2925}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	4- CH_3	2874 2929 2952 2984	33,0 67,5 36,8 32,5	170x/				6	4-Bz	2867 2925 2953 2974	13,0 27,4 15,2 14,3	70			
2	4- NH_2	2864 2923 2950 2976	31,5 41,3 20,0 17,5	110	48,0			7	4-Cl	2872 2926 2953 2983	13,8 28,2 16,0 15,6	74			
3	3- NH_2	2860 2920 2943 2975	13,1 34,0 18,8 16,0	82	36,8			8	4-F	2866 2925 2950 2990	13,6 29,2 17,0 13,0	73	31,0	29,0	31,6
4	4-OH	2871 2924 2948 2970	21,6 32,4 20,0 17,5	90	36,8	32,0	35,0	9	3-F	2866 2923 2953 2982	9,8 23,4 14,7 11,1	59	31,7	24,0	29,0
5	H	2869 2922 2953 2978	13,5 30,0 19,5 14,7	78	33,2	31,0	33,2	10	4-CN	2867 2926 2953 2985	8,2 19,5 11,7 11,3	51			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
11	3-NO ₂	2872 2926 2956 2982	17,6 19,8 12,0 9,7	59	xx/ 26,6	33,0	35,0	15	4-N 2866 2925 2964 2977	7,4 18,6 13,5 14,5	54	25,6	12,0	19,5	
12	4-NO ₂	2860 2932 2947 2985	18,6 16,5 14,3 10,8	60	xx/ 23,5	14,7	21,0	16	2-N 2870 2925 2960 3003	1,8 13,8 12,6 13,0	41	20,6	4,5	12,5	
13	2-N	2864 2927 2964	5,2 19,5 12,6	37	25,0	13,0	19,8	17	3-N 2860 2925 2960 2985	7,2 17,8 12,5 10,9	48	24,5	9,7	22,0	
14	3-N	2865 2926 2956 2980	9,1 22,5 14,8 16,9	63	29,8	17,0	27,8	18	4-N 2862 2925 2952 2985	7,8 18,4 10,3 9,3	46	27,8	9,5	20,0	
								19	N	2927				14,2	xx/

x/ Измерена общая интенсивность двух метильных групп

xx/ учтена поправка на поглощение нитрогруппы в области 2920 см⁻¹

xxx/ Измерена общая интенсивность трех метильных групп в иодметилате (-CD₃)

2,4,6 - коллидина

соединений интенсивность полосы заметно понижается (ср. столбцы 6,8 и 14,16 таблицы 1) ^{х/}.

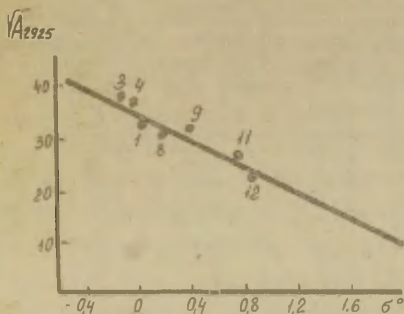


Рис. 2. Зависимость между интенсивностью полосы колебания метильной группы 2925 см^{-1} и σ° -постоянными заместителей

Из рис. 2 и таблицы 1 видно, что измеренная в растворе CCl_4 величина $\sqrt{A_{2925}}$ изменяется пропорционально σ° -константам заместителей. Корреляционная зависимость, общая для м- и п- замещенных толуолов, имеет вид:

$$\sqrt{A_{2925}} = -12,46^\circ + 34,5 \quad r = 0,976 \quad (1)$$

Увеличив число подвергаемых корреляционной обработке соединений за счет некоторых замещенных толуолов, данные для которых взяты из /3/, мы получили аналогичные зависимости для коэффициентов экстинкции ϵ_{2925} и $\sum \epsilon_i$

$$\epsilon_{2925} = -18,36^\circ + 31,6 \quad r = 0,982 \quad (2)$$

$$\sum \epsilon_i = -43,06^\circ + 80,0 \quad r = 0,956 \quad (3)$$



Удовлетворительные коэффициенты корреляции позволяют использовать полученные соотношения для оценки

σ° -констант гетероатомных групп $\ddot{\text{N}}$ и $\ddot{\text{N}}-\text{O}^\circ$. Вычисленные таким путем σ° -константы близки к значениям σ° , найденным нами ранее /1/ из корреляции $\delta-\sigma^\circ$, (δ - химический сдвиг протонов CH_3 -групп в ПМР-спектрах).

^{х/} Сдвиги положения максимума полосы во всех случаях незначительны

Таблица 2

Значения σ^- -констант гетероатомных заместителей

Соединение	Положение реакционного центра	х/	ПМР спектры	ИК спектры хх/	
		σ^-	σ°	σ°	σ^-
 C_6H_5	2	1,00	1,0	0,8	1,1
	3	0,59	0,5	0,4	0,6
	4	1,17	0,6	0,7	1,1
 $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	2	1,50	1,0	1,0	1,6
	3	1,18	0,7	0,8	1,1
	4	1,58	0,5	0,7	1,2

х/ Рассчитано по данным о скоростях метанолиза галоид-замещенных гетероциклов /5/.

хх/ Приведены средние значения σ° и σ^- констант, которые вычислены из уравнений (1), (2), (3) и (1), (2) соответственно при подстановке в них значений интенсивностей, измеренных в CCl_4 (σ° -константы) и значений интенсивностей, измеренных в $(\text{D}_2\text{O} + \text{CD}_3\text{OK})$ (σ^- -константы). Погрешность измеряемых величин $\pm 0,1$.

Из приведенных данных видно, что при переходе от корреляции $\sqrt{\Sigma A_i} - \sigma^-$, найденной Шмидом, к корреляциям $\sqrt{A_{2925}} - \sigma^\circ$, $\Sigma \epsilon_{2925} - \sigma^\circ$, $\frac{\Sigma \epsilon_i}{n} - \sigma^\circ$ согласие между значениями σ^- -констант гетероатома N удовлетворительное. Метод, основанный на использовании данных по интенсивности одной только спектральной полосы, имеет однако то преимущество, что он может быть пригоден для определения значений σ^- -констант в более сложных системах, когда метод, примененный в работе /2/, оказывается неприменимым.

Таблицы 1 и 2 содержат также результаты аналогичной обработки измерений интенсивности СН-колебаний той же группы веществ в спиртовом растворе алкоголята калия. Из представленных данных видно, что для ряда замещенных толуолов интенсивность полосы 2925 см^{-1} и в этом случае коррелируется значениями σ° -констант. Что же касается гетероароматических соединений, то для них корреляция, описываемая уравнениями (1) и (2), достига-

ется при использовании σ^- -констант, близких к нуклеофильным σ^- -константам. Последнее указывает на то, что способность гетероатомных групп N^- и N^--O^- к прямому полярному сопряжению с реакционным центром в значительной мере определяется полярными свойствами растворителя.

Не вызывает сомнения существование глубокой аналогии между явлениями, обнаруживаемыми при изучении интенсивности ИК-спектров и процессами передачи электронного влияния гетероатомов при химических превращениях тех же молекул. Неполная идентичность значений σ^- -констант при корреляции спектральных данных и данных по химической реакционной способности вероятно является следствием того, что в акте химического превращения наряду с электронным влиянием гетероатомного заместителя на состояние поляризации CN связи во фрагменте $R-CH_2^-\dots H^+$ дополнительно действует поле, создаваемое атакующим реагентом.

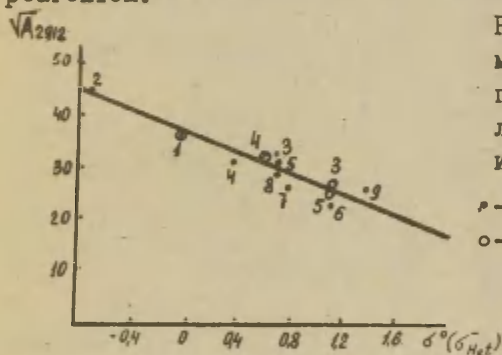


Рис.3. Зависимость между интенсивностью полосы колебания метиленовой группы 2912 см^{-1} и σ^- постоянными.

• — растворитель CCl_4
 ○ — растворитель $(CD_3OK + CD_3OD)$

Как видно из рис.3, для изученных нами гетероароматических производных дифенилметана (таблица 3) в инертном растворителе (CCl_4) наблюдается линейная зависимость $\sqrt{A_{2912}} \sim \sigma^-$, а в полярном растворителе ($CD_3OK + CD_3OD$) — линейная зависимость $\sqrt{A_{2912}} \sim \sigma^-$. Это позволяет сделать вывод об общем характере изменений интенсивности в зависимости от структурных особенностей субстрата и свойств растворителя для различных реакционных серий с sp^3 гибридным атомом углерода в индикаторной группе.

Таблица 3

Интенсивности и частоты полос валентных колебаний
СН метиленовой группы

№	Соединение	ν см ⁻¹	CCl ₄			CD ₃ OK+CD ₃ OD	
			ϵ_i	$\sum \epsilon_i$	$\sqrt{A_{2912}}$	ϵ_{2912}	$\sqrt{A_{2912}}$
1	Дифенилметан	2908	27,0	40,7	35,8	24,0	37,0
		2847	13,7				
2	Диаминодифе- нилметан	2903	43,0	68,4	44,2		
		2841	25,4				
3	2-бензилпири- дин	2920	18,0	23,0	32,0	12,7	27,0
		2844	5,0				
4	3-бензилпири- дин	2912	21,0	29,4	30,6	19,7	31,0
		2849	8,4				
5	4-бензилпири- дин	2912	20,6	27,5	31,6	15,0	26,0
		2849	6,9				
6	N-окись 2-бен- зилпиридина	2926	9,3	10,5	22,2		х/
		2814	1,2				
7	N-окись 3-бен- зилпиридина	2918	14,8	19,1	26,0		х/
		2854	4,3				
8	N-окись 4-бен- зилпиридина	2912	17,6	25,1	29,5		х/
		2846	7,5				
9	4-нитробензил- пиридин	2914	13,5	24,6	26,0		
		2858	11,1				

х/ Из-за наличия сильного перекрывания с широкой поло-
сой поглощения в области 2900-2700 см⁻¹ измерить ин-
тенсивность полосы 2912 см⁻¹ не удалось.

Экспериментальная часть

Ик-спектры записывались на приборе ИКС-14 с призмой
LiF. Измерения выполнялись при спектральной ширине
щели 4,6 см⁻¹. Интегральная интенсивность измерялась
в практических единицах ИЮПАК /6/.

В качестве растворителей использованы CCl_4 и $0,4\text{H} \text{CD}_3\text{OK} + \text{CD}_3\text{OD}$ (98,7 ат. % D). В случае растворов CCl_4 концентрация вещества $5 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$ моль/л, толщина кюветы 0,1 - 0,5 см. В растворе $\text{CD}_3\text{OK} + \text{CD}_3\text{OD}$ концентрация вещества $5 \cdot 10^{-1} - 1$ моль/л, толщина кюветы 0,01 см.

Все исследуемые вещества перед съемкой были подвергнуты тщательной очистке и сушке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.Н.Зацепина, А.Б.Кирова, И.Ф.Тупицын, Реакционная способность органических соединений (Тарту), 5, вып.1, 70, 1968
2. R.Joeckle, E.D.Schmid, R.Mecke, Z.Naturforsch. 21a, 1906 (1966).
3. E.D.Schmid, V.Hoffman.Spectrochim.Acta, 22, 1633 (1966)
4. A.Roders, H.H.Percampus, Z.Naturforsch. 18b, 600 (1963)
5. M.Leveris, J.Miller, J.Chem.Soc., 3486, (1963).
6. К.Сешадри, Р.Джонс, У.Ф.Н. 85, 87 (1965)

УДК 547.82I:54I.65 + 54I.I27

ELECTRONIC INTERACTIONS AND INFRARED INTENSITIES OF AROMATIC HETEROCYCLIC MOLECULES. 1. CH-STRETCHING VIBRATIONS OF THE ALIPHATIC CH-BONDS IN ALKYL DERIVATIVES OF SIXMEMBERED NITROGEN HETEROCYCLES AND ITS N-OXIDES.

I.F.Tupizin, N.N.Zatsepina, N.S. Kolodina, A.A.Kane
State Institute of Applied Chemistry. Leningrad

Received October 29, 1968.

SUMMARY

The integral intensities and maximum extinction coefficients of the CH-stretching vibrations of the CH_3 -groups (or CH_2) for a series of monosubstituted toluenes, methylpyridines, its N-oxides and diphenylmethane derivatives have been measured in two solvents: CCl_4 and $\text{CD}_3\text{OD} + \text{CD}_3\text{OK}$. The results of measurements are presented in the tables 1 and 3. It was found that for a series of monosubstituted toluenes both integral intensities and extinction coefficients of the individual CH valence vibrations of the CH_3 -groups are linear functions of the σ° -constants of the substituents

$$\begin{aligned} A_{2925} &= -12,4 \sigma^\circ + 34,4; r = 0,976 \\ \epsilon_{2925} &= -18,3 \sigma^\circ + 31,6; r = 0,982 \end{aligned}$$

The electronic effect of the heteroatomic groups upon the CH - stretching vibrations intensity depends on the type of the solvent. These relations in the case of CCl_4 solutions give the values of σ° -constants of heteroatomic groups N'' and $\text{N}''-\text{O}^-$ being in agreement with those determined by independent methods. In the case of $\text{CD}_3\text{OD} + \text{CD}_3\text{OK}$ solution - the σ° -values are in agreement with σ° -constants of N'' and $\text{N}''-\text{O}^-$ groups. The effect of polar solvents on the measured σ° -values is caused mainly by the hydrogen bonding between CD_3OD molecule and the heteroatom.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ АРИЛТОЗИЛАТОВ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ.

II. ВОССТАНОВЛЕНИЕ В ПИРИДИНЕ.

В.М. Маремяз

Тартуский государственный университет,
лаборатория химической кинетики и катализа
гор. Тарту, Эст. ССР.

Поступило 12 ноября 1968 г.

Ранее ^I нами было изучено поляррографическое восстановление арилтозилатов на капельном ртутном электроде в таких апротонных растворителях как диметилформамид (~~DMFA~~), диметилсульфоксид (DMSO) и ацетонитрил (CH_3CN). В случае этих растворителей арилтозилаты, кроме NO_2 - замещенных, дают одну хорошо выраженную волну, которая соответствует восстановлению SO_2 группы. Была обнаружена довольно хорошая корреляция между соответствующими потенциалами полуволны $E_{1/2}$ и σ° , что дал нам возможность определить величины σ° орто для DMFA, DMSO и CH_3CN .

В целях получения дополнительных сведений об "орто - эффekte" в неводных растворителях, особенно малополярных с невысокой диэлектрической проницаемостью, нами было предпринято поляррографическое восстановление арилтозилатов в пиридине.

Восстановление арилтозилатов проводилось на поляррографе ЛР - 60 ¹.

Пиридин был освобожден от влаги нагреванием с твердым едким кали и перегонкой над натриевой проволокой. В качестве поляррографического фона использовался иодистый тетраэтиламмоний в виде насыщенного раствора в пиридине.

Исследовались арилтозилаты с заместителями: м-Cl, п-Cl, м- OCH_3 , Н (незамещенный эфир), м- NH_2 , п- NH_2 , п- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, о-Cl, о-F, о- OCH_3 , о- NH_2 , о- CH_3 и о- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Полярографические кривые снимались в диапазоне с 0 до -2 в. В этом интервале полярограмма имела одну хорошо выраженную волну, однако в данном случае мы столкнулись с трудностями при получении совпадающих значений $E_{I/2}$ для одного и того же арилтозилата. Оказалось, что величины $E_{I/2}$ зависят от концентрации тозилата в растворе пиридина. Повышением концентрации арилтозилата величина a (см. уравнение 2) возрастает, а $E_{I/2}$ сдвигаются к более отрицательным значениям (см. рис. I). Предполагалось, что это может быть обусловлено невысокой растворимостью фона (иодистый тетраэтиламмоний) в пиридине, концентрация которого может оставаться недостаточной, чтобы пренебречь падением

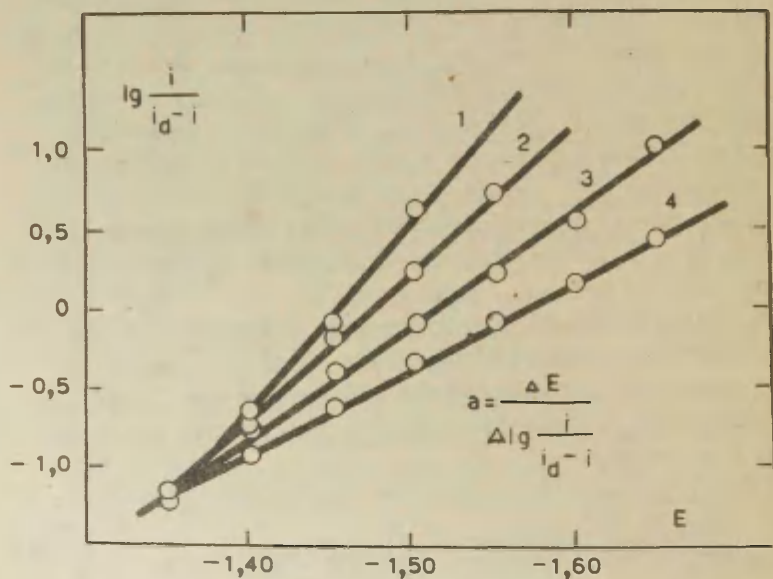


Рис. I. Зависимость $\lg \frac{i}{i_d - i}$ от E для $p\text{-NH}_2$ замещенного фенилтозилата в случае разных концентраций деполаризатора (прямые 1, 2, 3 и 4). Концентрация увеличивается с 1 \rightarrow 4 в пределах $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М.

потенциала в растворе. В таком случае необходимо учитывать сопротивление ячейки ²:

$$(E_{I/2})_{\text{набл.}} = (E_{I/2})_{\text{испр.}} + \bar{i} R, \quad (1)$$

где R — сопротивление ячейки и \bar{i} — средний ток. Исправленное значение $(E_{I/2})_{\text{испр.}}$ может быть найдено из прямолинейной зависимости наблюдаемого значения $(E_{I/2})_{\text{набл.}}$ от среднего тока \bar{i} в случае нескольких концентраций деполяризатора, которая для $\bar{i} = 0$ дает значение потенциала полуволны, исправленное на падение потенциала $\bar{i} R$.

По этой причине мы снимались полярограммы для каждого арилтозилата при разных концентрациях, доходя, по возможности, до малых концентраций (в порядке $10^{-4} M$ и меньше).

Поскольку сопоставимы только значения $E_{I/2}$, соответствующие одному и тому же механизму восстановления и одинаковым значениям α и n (α — коэффициент переноса, n — число электронов, входящих в реакцию), то нами рассчитывались величины a в случае разных концентраций арилтозилата:

$$a = \frac{0.059}{\alpha \cdot n} = \frac{\Delta E}{\Delta E \frac{1}{i_d - i}} \quad (2)$$

Соответствующие величины $(E_{I/2})_{\text{набл.}}$ и a приведены в таблице I. С уменьшением $(E_{I/2})_{\text{набл.}}$ величина a увеличивается (см. рис. 2).

В случае DMFA, DMSO и CH_3CN величина a было в пределах 0,8 — 0,11. Для того, чтобы сравнить данных для пиридина с результатами, для этих растворителей, из зависимости

$E_{I/2}$ набл. от a экстраполяцией прямой к $a = 0,900$, были найдены величины $(E_{I/2})_{\text{экстр.}}$ (см. табл. I и рис. 2). В таблице I приведены также значения $(E_{I/2})_{\text{испр.}}$ полученные из зависимости $(E_{I/2})_{\text{набл.}}$ от \bar{i} (см. рис. 3.) при $\bar{i} = 0$ (при $\bar{i} = 0$ $(E_{I/2})_{\text{набл.}} = (E_{I/2})_{\text{испр.}}$).

В рисунке 4 представлена зависимость $(E_{I/2})_{\text{экстр.}}$ и $(E_{I/2})_{\text{испр.}}$ от σ° . Как из таблицы I, так из рисунка 3 видно, что величины $(E_{I/2})_{\text{экстр.}}$ и $(E_{I/2})_{\text{испр.}}$, в пределах погрешности определения, практически не отличаются друг от друга. Поэтому в дальнейших расчетах будут использованы

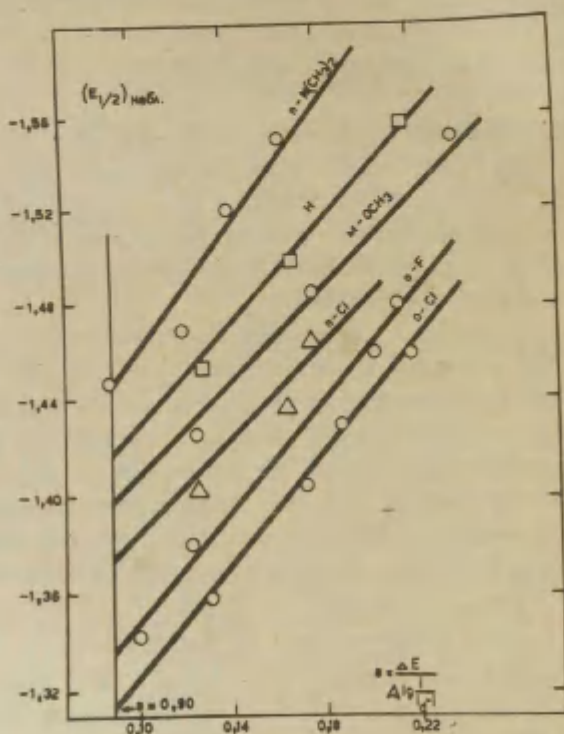


Рис. 2. Зависимость $(E_{I/2})_{\text{набл.}}$ от α для $p\text{-(CH}_3)_2$, H (незамещенный), $m\text{-OCN}_3$, $p\text{-Cl}$, $o\text{-F}$, $o\text{-Cl}$ замещенных фенилтозилатов.

арифметические средние от этих двух величин $E_{I/2}$ (в последнем столбце в таблице I). Совпадение $(E_{I/2})_{\text{экстр.}}$ и $(E_{I/2})_{\text{испр.}}$ свидетельствуют о том, что, в случае величины $\alpha = 0,090$, полярографическая волна не искажена сопротивлением раствора.

Обработка величины $E_{I/2}$ для мета- и пара-замещенных арилотозилатов по методу наименьших квадратов, согласно

уравнении

$$E_{I/2} = E_{I/2}^{\circ} + \rho \sigma^{\circ}$$

привело к следующему результату:

$$E_{I/2} = -1,4090(+0,0023) + 0,0821(+0,0079) \sigma^{\circ}$$

$$r = 0,977, S = 0,0060.$$

В качестве σ° использовались значения из ³, а для *p*-N(CH₃)₂ из ⁴.

Исходя из уравнения

$$(\sigma^{\circ})_{Py} = \frac{(E_{I/2})_{орто} - E_{I/2}^{\circ}}{0,0811(+0,0079)}$$

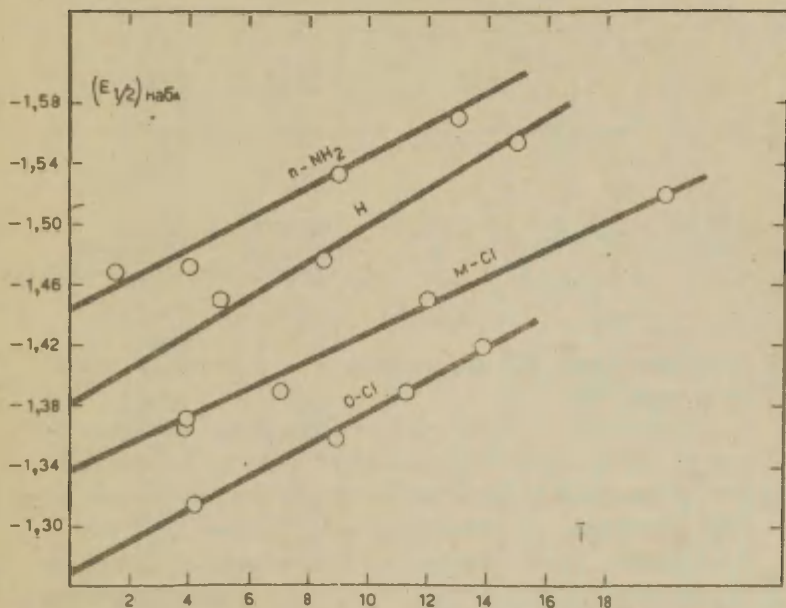


Рис. 3. Зависимость $(E_{I/2})_{набл.}$ от \bar{i} для *p*-NH₂, H (незамещенный), *m*-Cl, *o*-Cl-фенилтозилатов. Величина среднего тока \bar{i} в сантиметрах высоты волны при $(E_{I/2})_{набл.}$

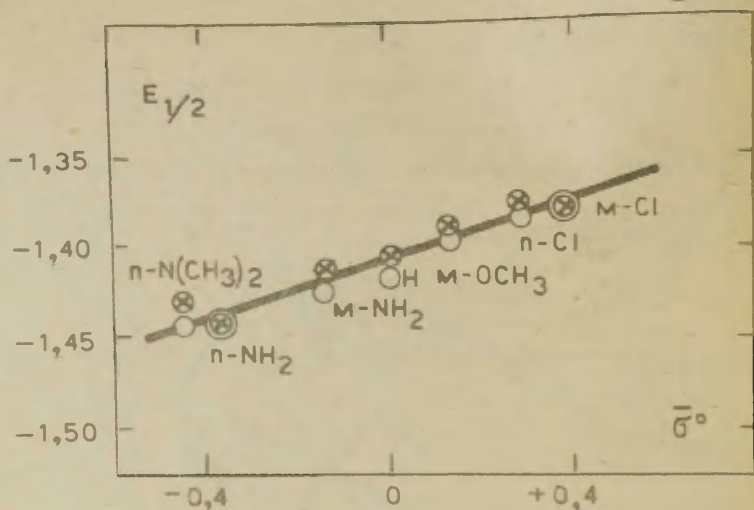


Рис. 4. Зависимость $E_{1/2}$ от σ^o : $\circ - (E_{1/2})$ испр., $\otimes - (E_{1/2})$ экстр., \odot - совпадение этих величин

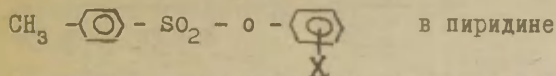
были вычислены σ^o для пиридина, обозначаемые через $(\sigma^o)_{Py}$ (см. табл. 2).

Бросаются в глаза сильно завышенные значения $(\sigma^o)_{Py}$ для Cl и F. При этом возникает вопрос, не связано ли это каким-то образом с относительно большим сопротивлением раствора, обусловленным малой растворимостью фона в пиридине. Однако такому предположению противоречат относительно высокие значения σ^o для смеси пиридина с диметилформамидом, в случае которого указанная причина отсутствует⁵.

Для DMSO и CH₃CN величины σ^o не на много отличаются от $\sigma^o_{CH_4}$ и от σ^o для инертного неполнорного растворителя CCl₄^{1,6}. В связи с этим можно было ожидать для

Таблица I

Величины ($E_{I/2}$) набл., ($E_{I/2}$) экстр., ($E_{I/2}$) испр., $E_{I/2}$
и a для полярографического восстановления арилтозилатов



Замес- титель X	($-E_{I/2}$) набл.	a	($-E_{I/2}$) экстр.	($-E_{I/2}$) испр.	$-E_{I/2}$
m-Cl	I,403	0,125	I,380	I,380	I,380
	I,410	0,108			
	I,427	0,150			
	I,450	0,185			
	I,525	0,275			
п-Cl	I,397	0,125	I,384	I,380	I,382
	I,435	0,154			
	I,467	0,164			
	I,397	0,117			
m-ОСН ₃	I,423	0,115	I,400	I,390	I,395
	I,484	0,163			
	I,550	0,225			
H	I,453	0,118	I,420	I,410	I,415
	I,477	0,156			
	I,556	0,203			
m-NH ₂	I,433	0,093	I,430	I,416	I,423
	I,450	0,110			
п-NH ₂	I,470	0,075	I,445	I,444	I,444
	I,470	0,108			
	I,525	0,150			
	I,570	0,180			
п-N(CH ₃) ₂	I,445	0,088	I,445	I,430	I,437
	I,477	0,122			
	I,520	0,142			
	I,550	0,160			
o-Cl	I,357	0,130	I,318	I,308	I,313
	I,405	0,170			
	I,433	0,185			
	I,460	0,215			
o-F	I,343	0,100	I,330	I,326	I,328
	I,381	0,123			
	I,390	0,147			
	I,460	0,200			
	I,480	0,210			

Продолжение таблицы I

Замес- титель X	$(-E_I/2)$ набл.	a	$(-E_I/2)$ экстр.	$(-E_I/2)$ испр.	$-E_I/2$
o-NH ₂	I,433	0,133	I,396	I,400	I,398
	I,450	0,135			
	I,482	0,170			
	I,540	0,222			
o-N(CH ₃) ₂	I,445	0,130	I,396	I,386	I,388
	I,550	0,225			
	I,515	0,155			
	I,542	0,233			
o-ОСН ₃	I,440	0,105	I,434	I,420	I,427
	I,475	0,120			
	I,487	0,137			
	I,495	0,148			
o-CH ₃	I,453	0,139	I,405	I,396	I,400
	I,513	0,170			
	I,552	0,204			
	I,587	0,225			

Таблица 2

σ_o° для пиридина со средними квадратическими ошибками

Заместитель	$(\sigma_o^\circ)_{Py}$	Заместитель	$(\sigma_o^\circ)_{Py}$
2 - Cl	+I,184($\pm 0,137$)	2 - N(CH ₃) ₂	+0,259($\pm 0,078$)
2 - F	+I,000($\pm 0,122$)	2 - ОСН ₃	-0,221($\pm 0,074$)
2 - NH ₂	+0,136($\pm 0,076$)	2 - CH ₃	-0,111($\pm 0,075$)

пиридина близких к этим значениям σ_o° . Существенное различие $(\sigma_o^\circ)_{Py}$ от $(\sigma_o^\circ)_{DMSO}^1$, $(\sigma_o^\circ)_{CH_3CN}^1$, $(\sigma_o^\circ)_{CCl_4}^6$ и $(\sigma_o^\circ)_{C_6H_6}^6$ еще раз свидетельствует о том, что "орто-эффект" чрезвычайно тесно связан с природой растворителя и величина его зависит от каких-то специфических свойств растворителя, возможно таких, как способность участвовать в стабилизации исходных или конечных продуктов орто-замещенных производных. В таком случае "орто-эффект", обусловленный специфической сольватацией, может служить мерой степени нарушения или изменения сольватной оболочки орто-заместителями.

В ы в о д ы

1. Изучено полярографическое восстановление в пиридине следующих замещенных арилтозилатов: м-С1, п-С1, м-ОСН₃, Н, м-НН₂, п-НН₂, п-Н(СН₃)₂, о-С1, о-Р, о-ОСН₃, о-НН₂, о-СН₃ и о-Н(СН₃)₂.
2. Найдено, что в случае полярографического восстановления арилтозилатов в пиридине, используя в качестве фона мо-дистый тетраэтиламмоний, величины полуволны $E_{1/2}$ зави-сят от концентрации деполяризатора.
3. Исходя из линейной зависимости $E_{1/2}$ от ϕ° для мета-и пара- замещенных производных, вычислялись эффективные значения ϕ° для пиридина (ϕ°)_{py}.

Л и т е р а т у р а

1. В.М. Маремяз, Реакционная способность орг. соед., Изд. Тартуского гос. ун-та, 4, вып.3(13), 573 (1967).
2. Я. Гейровский, Я. Кута, "Основы полярографии", Изд. "Мир", (1965),
3. В.М.Маремяз, В.А. Пальм, Реакционная способность орг. соед., Изд. Тартуского гос. ун-та, I, вып. 2, 85 (1964).
4. В.А. Пальм, Успехи химии, 30 1069 (1961).
5. В.М. Маремяз, Реакционная способность орг. соед., Изд. Тартуского гос. ун-та, 5, 3(17), (1968).
6. В.М. Маремяз, Реакционная способность орг. соед., Изд. Тартуского гос. ун-та, 4, вып. I(II), 87 (1967).

УДК 541. 138. 547. 24

The Polarographic Reduction of Aryltosylates in Aprotic Solvents. II In Pyridine.

V. M. Maremäe

Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Received November 12, 1968.

S u m m a r y

The polarographic reduction of substituted aryltosylates in pyridine (Py) at 25°C has been studied. The polarograms were obtained at dropping mercury electrode using the mercury pool as a reference electrode and $(C_2H_5)_4NJ$ as electrolyte.

It was observed that the values of half wave potentials $E_{1/2}$ depend on the concentration of aryltosylates. The values of $E_{1/2}$ became more negative for solution having higher concentration of aryltosylates. It was assumed that this variation of $E_{1/2}$ may be connected with the low solubility of the supporting electrolyte in pyridine. By this reason the cell resistance was taken into account (Eq.1). With variation of the $E_{1/2}$ values the value of $a = \frac{0.059}{\alpha \cdot n}$ changed as well (Fig. 1, 2).

To obtain the concentration independent half wave potentials (Table 1) the extrapolation treatments for different concentration of aryltosylates to the value of $a = 0.09$ (Fig. 2) or to $\bar{a} = 0$ (Fig. 3) have been used.

There exists a linear correlation between these extrapolated values of $E_{1/2}$ for m- and p-substituted derivatives and substituent constants σ° (Fig.4). The effective values of $(\sigma^\circ)_{Py}$ were calculated by usual method^{1/} (Table 2). From the values of $(\sigma^\circ)_{Py}$ for Cl and F it seems to be quite clear that there exist a very apparent dependence of effective σ° values upon the nature of solvent.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ о-, м- и
п- ЗАМЕЩЕННЫХ АРИЛТОЗИЛАТОВ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ
Ш. ВОССТАНОВЛЕНИЕ В БЕНЗОНИТРИЛЕ И В ЭКВИМОЛЯРНОЙ СМЕСИ
ДИМЕТИЛФОРМАМИДА С ПИРИДИНСМ.

В.М. Маремяз

Тартуский государственный университет,
лаборатория химической кинетики и катализа

Поступило 12 ноября 1968 г.

Хорошо выраженные поляррографические волны восстановления арилтозилатов в некоторых апротонных неводных растворителях (диметилформамид - DMFA, диметилсульфоксид - DMSO, ацетонитрил - CH_3CN , пиридин - Py) и обнаруженная нами довольно хорошая корреляция величин потенциалов полуволны $E_{1/2}$ с постоянными $\sigma^{\circ 1,2}$ побудили нас использовать этот метод для получения данных как о поляррографическом восстановлении арилтозилатов, так и об "орто-эффекте" в случае бензонитрила (BzCN) и эквимольной смеси пиридина с диметилформамидом.

Методика получения поляррографических волн описана в ¹. Измерения проводились на поляррографе LP-60. В случае обоих растворителей в качестве фона использовался насыщенный раствор иодистого тетраэтиламмония.

Очистка диметилформамида и пиридина дана в ¹².

Исследовались арилтозилаты со следующими заместителями м-Cl, п-Cl, м- OCH_3 ; Н (незамещенный), м- CH_3 , п- CH_3 , м- NH_2 , п- OCH_3 , п- NH_2 , п- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, о-Cl, о-F, о- NH_2 , о- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, о- OCH_3 и о- CH_3 .

В случае бензонитрила вольт-амперная кривая раствора фона т.е. иодистого тетраэтиламмония начинает повышаться в интервале волн арилтозилатов. По этой же причине волны арилтозилатов несколько искажены (см. рис. I). Величины полувол-

ны $E_{1/2}$ были определены на волнах, полученных после вычитания изменения фона.

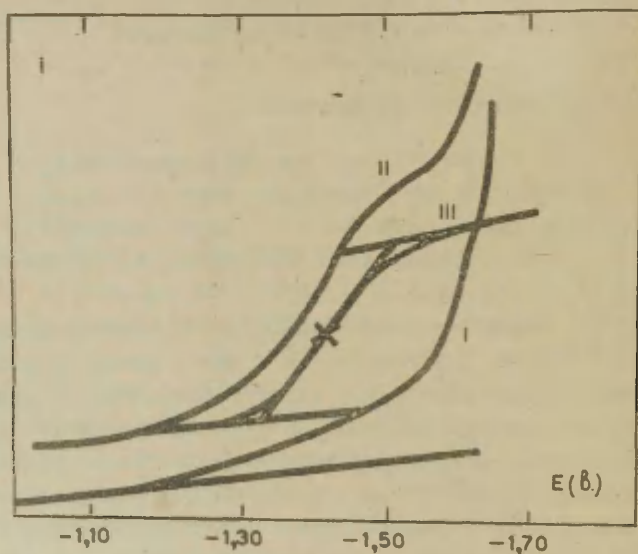


Рис. I. Полярограмма п-Cl-фенилтозилата в бензонитриле; I - кривая раствора фона (насыщенный раствор $(C_2H_5)_4NCl$ в бензонитриле), II - волна п-Cl-фенилтозилата, III - волна п-Cl-фенилтозилата после вычитания изменения фона.

В смесях диметилформамида и пиридина величины потенциалов полуволны измерялись при разных концентрациях арилтозилатов. Оказалось, что в том случае в отличие от пиридина, как величины $E_{1/2}$, так и $a = \frac{\Delta E}{\Delta \lg \frac{i}{i_d - i}}$ практически

не зависят от концентрации деполаризатора (в пределах с $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М). Величины $E_{1/2}$ и $a = \frac{\Delta E}{\Delta \lg \frac{i}{i_d - i}}$

Потенциалы полуволны $E_{1/2}$ полярографического восстановления SO_2 - группы в арилтозилатах

$$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{X}$$

- 955 -

приведены в таблице I. Для смеси диметилформаида и пиридина там же указаны арифметические средние от значений $E_{I/2}$, полученных при разных концентрациях арилтозилата.

Величины $E_{I/2}$ коррелируются постоянными σ° (см. рис.2). Параметры корреляции, полученные методом наименьших квадратов, приведены в таблице 2. Использовались σ° из ³ и ⁴.

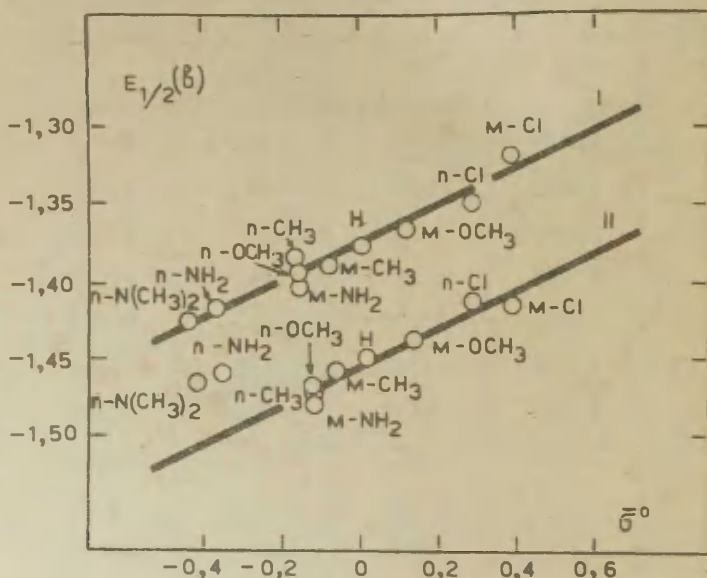


Рис. 2. Зависимость $E_{I/2}$ от σ°

I - в эквимолярной смеси пиридина и диметилформаида

II - в бензонитриле

Поскольку в случае бензонитрила точки для $p\text{-NH}_2$ и $p\text{-N(CH}_3)_2$ отклоняются (то же было наблюдеио для ацетонитрила), более удовлетворительные результаты получались после исключения указанных точек при обработке данных. Исходя из величин $E_{I/2}$ для орто-замещенных производных и ρ для мета- и пара- замещенных производных (ρ м, п),

Таблица 2

Корреляция потенциалов полувольты
 $E_{1/2}$ с постоянными σ° при 25°C.

Раствори- тель	Число точек	$\rho_{M,P}$	$-E_{1/2}$	r	s
C_6H_5CN	10	0,098($\pm 0,019$)	1,451($\pm 0,005$)	0,797	0,0145
C_6H_5CN	8*	0,120($\pm 0,013$)	1,456($\pm 0,002$)	0,969	0,0067
DMFA-Py(1:1)	10	0,123($\pm 0,011$)	1,381($\pm 0,003$)	0,962	0,0085

* исключены $p-NH_2$ и $p-N(CH_3)_2$ производные

как обычно $I,2$ вычислялись $\sigma^\circ_{орто}$ для бензонитрила и смеси диметилформаида с пиридином (см. табл. 3). В случае бензонитрила использовались величина $\rho_{M,P}$, найденная после исключения точек для $p-NH_2$ и $p-N(CH_3)_2$ замещенных фенилтозилатов. В целях сравнения в таблице 3 приведены также величины $\sigma^\circ_{орто}$ для ацетонитрила $(\sigma^\circ)_{CH_3CN}^1$, пиридина $(\sigma^\circ)_{Py}^2$, диметилформаида $(\sigma^\circ)_{DMFA}^1$ и $(\sigma^\circ)_{св}^5$. Последние вычислены исходя из предположения, что индукционное влияние заместителя из орто-положения передается только по σ -связям и, что резонансные составляющие для орто-заместителей равны таковым для пара-заместителей. Величины σ° для бензонитрила и для ацетонитрила не на много отличаются друг от друга. Однако в случае бензонитрила величина $\sigma^\circ_{N(CH_3)_2}$ существенно превышает значение $\sigma^\circ_{NH_2}$. Для ацетонитрила наблюдается обратная картина (см. табл. 3). Возможно, что последнее относительно несущественное различие может быть обусловлено лишь погрешностями эксперимента. Исключая заместители $N(CH_3)_2$ и NH_2 , величины σ° для бензонитрила и ацетонитрила относительно мало отличаются от $(\sigma^\circ)_{св}$.

В случае эквимольной смеси пиридина и диметилформаида σ° для Cl , F , NH_2 и $N(CH_3)_2$ резко отличаются от

Таблица 3

Величины σ° орто для бензонитрила, ацетонитрила^I,
 пиридина³, смеси пиридина и диметилформамида, диметилформамида^I и $(\sigma^{\circ})_{\text{CB}}$ ⁵.

Замести- тели	$(\sigma^{\circ})_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}}$	$(\sigma^{\circ})_{\text{CH}_3\text{CN}}$	$(\sigma^{\circ})_{\text{CB}}$	$(\sigma^{\circ})_{\text{Py}}$	$(\sigma^{\circ})_{\text{Py-DMFA}}$	$(\sigma^{\circ})_{\text{DMFA}}$
2-Cl	$0,350 \pm 0,064$	$0,359 \pm 0,114$	0,373	$1,184 \pm 0,137$	$0,683 \pm 0,092$	$0,517 \pm 0,042$
2 -F	$0,242 \pm 0,061$	$0,359 \pm 0,114$	0,296	$1,000 \pm 0,122$	$0,553 \pm 0,085$	$0,546 \pm 0,043$
2-NH ₂	$0,051 \pm 0,056$	$0,185 \pm 0,082$	-0,342	$0,136 \pm 0,076$	$-0,089 \pm 0,069$	$0,011 \pm 0,035$
2-N(CH ₃) ₂	$0,133 \pm 0,058$	$0,108 \pm 0,072$	-0,412	$0,259 \pm 0,078$	$+0,016 \pm 0,069$	
2-OCN ₃	$-0,100 \pm 0,057$	$-0,179 \pm 0,081$	-0,074	$-0,221 \pm 0,077$	$-0,228 \pm 0,072$	$-0,042 \pm 0,035$
2-CH ₃	$-0,158 \pm 0,059$	$-0,190 \pm 0,084$	-0,069	$-0,111 \pm 0,075$	$-0,049 \pm 0,070$	$0,023 \pm 0,035$

$(\sigma^{\circ})_{\text{св}}$ для этих заместителей. Величина $(\sigma^{\circ} - \text{Cl})_{\text{PyDMFA}}$ больше значения для диметилформаида и меньше значения, характерной для пиридина. Величины $(\sigma^{\circ} - \text{F})_{\text{PyDMFA}}$ и $(\sigma^{\circ} - \text{F})_{\text{DMFA}}$ равны.

Для рассмотренных неводных апротонных растворителей σ° для NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, OCH_3 и CH_3 изменяются в зависимости от природы растворителя относительно мало. Поскольку полярографический метод не позволяет определить величины σ° с высокой точностью, то трудно сказать что-либо определенное о влиянии растворителя на σ° для указанных заместителей.

В случае орто-галогензамещенных производных переход от одного растворителя к другому сопряжен с резким изменением величины σ° . Каким именно специфическим взаимодействием между орто-заместителем и растворителем такое явление обусловлено, сказать пока трудно, также не удастся связать величины σ° каким-то образом с полярностью растворителя. Из таблицы 3 видно, что наибольшие значения для $\sigma^{\circ}_{-\text{Cl}}$ мы имеем для пиридина (диэлектрическая проницаемость $D=12,3$) а следующие для диметилформаида ($D=36,7$) и смеси пиридина с диметилформаидом ($D=24,6$).

Нами было предположено ¹, что при восстановлении арилтозилатов в неводных апротонных растворителях происходит нуклеофильное присоединение электрона к атому серы сульфогруппы, что является медленным электрохимическим процессом, определяющим скорость восстановления. Известно ⁶, что в случае медленной электрохимической реакции

$$E_{1/2} = E^{\circ} + \frac{2,3RT}{\mathcal{L} \cdot nF} \lg 0,886 k_e^{\circ} \sqrt{\frac{t}{D'}} \quad (1)$$

где n - число электронов, приходящееся на одну молекулу деполяризатора,

\mathcal{L} - коэффициент переноса,

k_e° - гетерогенная константа скорости электрохимической реакции при стандартном (нормальном) потенциале E° ,

t - время образования одной капли,

D' - коэффициент диффузии.

Из соотношения (I) следует, что уравнение Гамметта-Тафта применимо лишь таким необратимым электрохимическим процессам, в случае которых в пределах данной серии D' и Δn не изменяются ⁶.

В случае всех изученных нами апротонных неводных растворителей величина $a = 0,059/\Delta n$ была в пределах достигнутой точности постоянна (см. табл. 4), все измерения проводились в присутствии одного и того же индифферентного электрода. Поэтому мы имеем право сравнивать величины для этих растворителей, на рисунке 3 представлена зависимость φ от $\frac{1}{D}$.

Таблица 4

Величина a , Δn и D

Растворитель	$a = \frac{0,059}{\Delta n}$	$\varphi_{м,п}$	D при 25
DMSO	0,0825-0,110	0,214(+0,061)	46,4
DMFA	0,0775-0,105	0,168(+0,008)	36,7
CH_3CN	0,105- 0,120	0,184(+0,047)	36,7
C_6H_5CN	0,075- 0,095	0,120(+0,013)	25,2
DMFA-Py	0,082- 0,092	0,123(+0,011)	24,5
Py	0,090*	0,082(±0,008)	12,3

*Величины $E_{I/2}$ экстраполированы к значению $a = 0,090$.

Как из этого рисунка так из таблицы 4 видно, что значение φ имеет тенденцию возрастать по мере увеличения полярности среды. При этом нельзя не заметить, что предполагая существование хотя бы грубой линейной зависимости между величинами φ и $\frac{1}{D}$, значение φ станет равным нулю и даже изменяет свой знак уже при достаточно высоком значении D . Вряд ли это отражает истинную связь между φ и $\frac{1}{D}$. Более правоподобно, что в рассмотренном интервале значения D причиной зависимости величины φ от растворителя является не изменение диэлектрической постоянной среды а какие-то другие сольватационные явления.

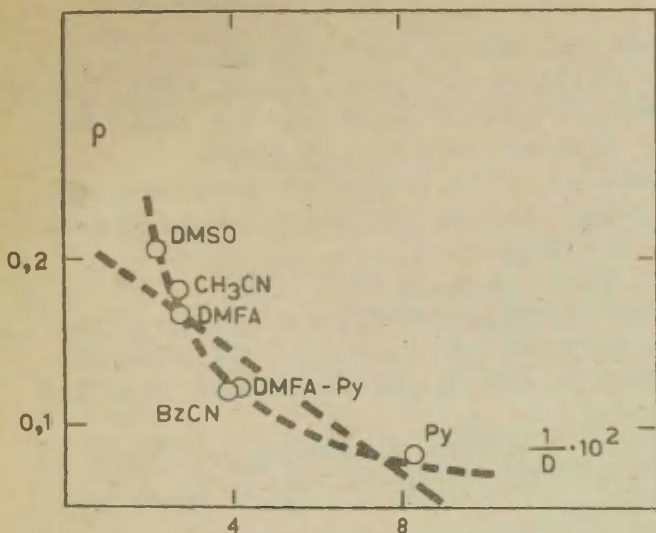


Рис. 3. Зависимость ϕ от $\frac{1}{D}$ для полярографического восстановления арилтозилатов в апротонных растворителях.

В ы в о д ы

1. Изучено полярографическое восстановление о-, м- и п- замещенных арилтозилатов в бензонитриле и смеси диметилформамида и пиридина.
2. Исходя из полученных данных определены эффективные значения $\phi_{орто}^0$ для бензонитрила и смеси диметилформамида и пиридина.
3. Высказано предположение, что наблюдаемая зависимость ϕ от растворителя не обусловлена изменениями диэлектрических свойств среды.

Л и т е р а т у р а

1. В.М. Маремяэ, Реакционная способность орг. соедин., Изд. Тартуского гос. ун-та, 4, вып. 3(I3), 573(I967).
2. В.М. Маремяэ, Реакционная способность орг. соедин., Изд. Тартуского гос. ун-та, 5, (1968).
3. В.М. Маремяэ, В.А. Пальм, Реакционная способность орг. соедин., Изд. Тартуского гос. ун-та, I, вып.2, 85 (I964).
4. В.А. Пальм, Успехи химии, 30, I069 (I96I).
5. В.М. Маремяэ, Реакционная способность орг. соедин., Изд. Тартуского гос. ун-та, 4, I (II), 96(I967).
6. Я. Гейровский, Я. Кута, Основы полярографии, Изд. "Мир", I965.
7. В.М. Маремяэ, Ю.Б. Асенбуш, Реакционная способность орг. соедин., Изд. Тартуского гос. ун-та, 2, I, 83 (I965).
8. В.М. Маремяэ, В.А. Пальм, Реакционная способность орг. соедин., Изд. Тартуского гос. ун-та, 2, 3(5) A, I92 (I965).

УДК 541. I38. 547. 24

The Polarographic Reduction of o-, m- and p-Substituted Aryltosylates in Aprotic Solvents. III In Benzonitrile and in the Mixture of Dimethylformamide and Pyridine.

V. M. Maremäe

Tartu State University, Chemistry Department,
Tartu, Estonian S.S.R. U.S.S.R.

Received November 12, 1968.

S u m m a r y

The polarographic reduction of substituted aryltosylates in benzonitrile (BzN) and in the equimolare mixture of dimethylformamide (DMFA) and pyridine (Py) has been studied. The polarogramms were obtained at dropping mercury electrode using mercury pool as a reference electrode and $(C_2H_5)_4NJ$ as electrolyte.

The values of $E_{1/2}$ for BzN and for DMFA-Py mixture are listed in Table 1.

There exists a linear correlation between the values of $E_{1/2}$ for m- and p-substituted derivatives and substituent constants σ° (except p- NH_2 and p- $N(CH_3)_2$ for BzN). (For the results of the least square treatment see Table 2).

The values of σ°_{ortho} for BzN and DMFA-Py mixture were calculated. For the purposes of the comparison the values of σ°_{ortho} for $CH_3CN^{1/}$, $DMFA^{1/}$ and $(\sigma^\circ)_{CB}^{5/}$ are listed in Table 3 as well.

For all studied aprotic solvents the same electrode process (the nucleophilic addition of electron to the sulphur atom of the SO_2 group) has been assumed.

As the criterion of the validity of this assumption the values of $a = \frac{0.059}{\sigma^\circ_{ortho}}$ have been determined for all

solvents studied (Table 4). The plot of the ρ values vs. $\frac{1}{D}$ is represented in Fig. 3.

Obviously this plot does not represent any real dependence between these values. Some other properties of the medium besides of D are assumed to be responsible for the observed solvent dependence of ρ .

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДДИТИВНОСТИ ВЕЛИЧИН pK_a ПОЛИЗАМЕЩЕННЫХ АНИЛИНОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ КИСЛОТНОСТИ СИЛЬНОКИСЛЫХ СРЕД

Д.Л. Халдна, В.А. Палы

Тартуский государственный университет,
 лаборатория химической кинетики и катализа,
 г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 20 ноября 1968 г.

Принцип аддитивности влияния заместителей в фенильном кольце известен давно (см. например ^{1,2}). Недавно этот принцип был использован применительно к полизамещенным анилинам ³. Согласно этому принципу значения константы основности полизамещенных анилинов (в Н. шкале кислотности ^{4,5}) могут быть оценены исходя из уравнения (1).

$$pK_{a_{X_2 \dots X_6}} = pK_{a_0} - \sum_{i=2}^{i=6} \Delta pK_{a_i} \quad (1)$$

где K_{a_0} - константа основности незамещенного анилина, $K_{a_{X_2 \dots X_6}}$ - константа основности полизамещенного анилина, содержащего заместители $X_2 \dots X_6$ в положениях 2 ... 6 соответственно, $\Delta pK_{a_i} = pK_{a_0} - pK_{a_{X_i}}$, $K_{a_{X_i}}$ - константа основности монозамещенного анилина, содержащего заместитель X в положении X_i .

В настоящей работе мы задались целью уточнить, насколько точно совпадают вычисленные по (1) значения $pK_{a_{X_2 \dots X_6}}$ полизамещенных анилинов со соответствующими экспериментальными значениями ^{4,5}. В работе ⁶ одним из нас была изложена точка зрения, согласно которой функция кислотности Гамметта Н. ^{4,5}, повидимому не отражает активность протонов в водных

растворах серной кислоты, содержащих более 45% H_2SO_4 ($\text{H}_0 < -3$). Если это действительно так, то вычисленные по (I) значения $\text{pK}_{a_{X_2 \dots X_6}} < -3$ должны заметно отличаться от соответствующих экспериментальных величин, поскольку последние получены с использованием значений $\text{H}_0 < -3$.

Нами использовались значения $\text{pK}_{a_{X_1}}$ и pK_{a_e} , взятые из справочника Д. Перрина ⁷. В таблице I приведены значения $\Delta \text{pK}_{a_{X_1}}$ для пяти заместителей в различных положениях фенильного кольца.

Таблица I

Величины $\Delta \text{pK}_{a_{X_1}}$ для различных заместителей и положений фенильного кольца

Заместитель	$\Delta \text{pK}_{a_{X_1}}$		
	2-	3-	4-
-F	1,41	1,09	-0,04
-Cl	1,97	1,11	+0,58
-Br	2,08	1,05	+0,74
-NO ₂	4,88	2,14	+3,61
-CH ₃	0,18	-0,07	-0,47

Исходя из значений $\text{pK}_{a_{X_1}}$, приведенных в таблице I по уравнению (I) были вычислены $\text{pK}_{a_{X_2 \dots X_6}}$ для ряда полизамещенных анилинов. Соответствующие данные приведены в таблице 2. Там же указаны экспериментальные значения ($\text{pK}_{a_{\text{эксп.}}}$) для тех же полизамещенных анилинов.

Таблица 2

Вычисленные по (I) и экспериментальные значения pK_a подзамещенных анилинов при 25°C

№ п/п	Заместитель(-ли) в фенильном кольце	$pK_{aX_2 \dots X_6}$ по (I)	$pK_{a_{эксп.}}$	Ссылка на литературу откуда взяты $pK_{a_{эксп.}}$
1	2	3	4	5
1	3,4-(CH ₃) ₂	5,15	5,17	7
2	3,5-(CH ₃) ₂	4,75	4,91	7
3	2,4-(CH ₃) ₂	4,90	4,87	7
4	2,3-(CH ₃) ₂	4,50	4,71	7
5	2,5-(CH ₃) ₂	4,50	4,55	7
6	2,4,6-(CH ₃) ₂	4,72	4,38	7
7	4-CH ₃ , 5-Cl	3,97	4,05	7
8	2,6-(CH ₃) ₂	4,25	3,92	7
9	2,6-(CH ₃) ₂ , 4-Br	3,51	3,54	7
10	2-CH ₃ , 4-Br	3,69	3,58	7
11	4-CH ₃ , 5-NO ₂	2,94	2,96	7
12	4-CH ₃ , 5-NO ₂	2,94	2,86	8
13	4-F, 5-NO ₂	2,51	2,36	8
14	3,5-(Br) ₂	2,51	2,34	7
15	2,4-(Cl) ₂	2,06	2,00	7,9
16	4-Br, 5-NO ₂	1,73	1,80	8
17	2,3-(Cl) ₂	1,53	1,76	9
18	2,5-(Cl) ₂	1,53	1,53	9
19	3-CH ₃ , 4-NO ₂	1,07	1,50	7
20	2-F, 5-NO ₂	1,06	1,09	8
21	2-CH ₃ , 4-NO ₂	0,82	1,04	7
22	2,6-(CH ₃) ₂ , 4-NO ₂	0,64	0,98	7
23	4-CH ₃ , 6-NO ₂	0,20	0,43	10
24	2,6-(Cl) ₂	0,67	0,42	9
25	2,6-(Br) ₂	0,45	0,35	7
26	1,2,3,4,5-(F) ₅	-0,37	-0,28	11

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5
27	4-F,6-NO ₂	-0,23	-0,44	10
28	4-Cl,6-NO ₂	-0,85	-1,02	5
29	3-Cl,6-NO ₂	-1,38	-1,55	5
30	2,5-(Cl) ₂ ,4-NO ₂	-2,08	-1,78	4
31	2,5-(Cl) ₂ ,4-NO ₂	-2,08	-1,90	5
32	2-Cl,6-NO ₂	-2,24	-2,27	12
33	2-Cl,6-NO ₂	-2,24	-2,43	4
34	2,4-(Br) ₂ ,6-NO ₂	-3,09	-2,99	13
35	2,4-(Cl) ₂ ,6-NO ₂	-2,82	-3,16	7
36	2,4-(Cl) ₂ ,6-NO ₂	-2,82	-3,28	5
37	2,6-(Cl) ₂ ,4-NO ₂	-2,94	-3,27	4
38	4-CH ₃ ,2,6-(NO ₂) ₂	-4,68	-4,44	14
39	2,4-(NO ₂) ₂	-3,88	-4,45	5
40	2,4-(NO ₂) ₂	-5,15	-5,54	4
41	2,6-(NO ₂) ₂	-5,15	-5,64	5
42	4-Cl,2,6-(NO ₂) ₂	-5,73	-6,14	4
43	4-Cl,2,6-(NO ₂) ₂	-5,73	-6,25	5
44	2-Br,4,6-(NO ₂) ₂	-5,96	-6,68	4
45	2-Br,4,6-(NO ₂) ₂	-5,96	-7,09	5
46	2,4,6-(NO ₂) ₃	-8,76	-9,98	5
47	2,4,6-(NO ₂) ₃	-8,76	-10,10	4
48	2,4,6-(NO ₂) ₃ ,3-CH ₃	-8,69	-8,22	4
49	2,4,6-(NO ₂) ₃ ,3-Br	-9,81	-9,46	4
50	2,4,6-(NO ₂) ₃ ,3-Cl	-9,87	-9,71	4

На рис. I приведена зависимость $pK_{a_{эксп.}} - pK_{a_{X_2...X_6}}$ от $pK_{a_{эксп.}}$. При этом не использованы точки для 3-бром-2,4,6-тринитроанилина, 3-хлор-2,4,6-тринитроанилина, и 3-метил-2,4,6-тринитроанилина, поскольку для этих соединений аддитивность влияния не соблюдается. Сравнивая основность первых двух из указанных оснований с основностью 2,4,6-тринитроанилина, легко заметить, что последнее соединение является более слабым основанием, чем его галогенпроизводные. Это связано со стерическими препятствиями сопряжению, обусловленным введением галогена в положение 3 (нарушение копланарности нитрогрупп в положениях 2 и 4). То же самое имеет место и в случае 3-метил-2,4,6-тринитроанилина. Введение в

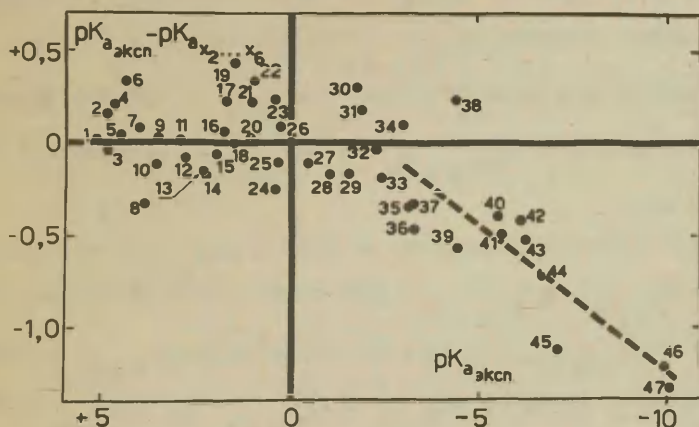


Рис. I.

Зависимость $pK_{a_{эксп.}} - pK_{a_{X_2...X_6}}$ от $pK_{a_{эксп.}}$.

для полизамещенных анилинов при 25°C. Нумерация точек на рис. I соответствует нумерации соединений в табл. 2.

---- прямая регрессии $pK_{a_{эксп.}} - pK_{a_{X_2...X_6}}$ по $pK_{a_{эксп.}}$.

для точек № 34 - 47 (см. уравнение (3)).

молекулу 2,4,6-тринитроэнина 3-СН₃ группы приводит к резкому неаддитивному увеличению основности (увеличение pK_a на 1,4 единиц pK_a при аддитивном приращении 0,07 единиц).

В области $pK_{a_{\text{эксп.}}} > -3$ прямая регрессии значений $pK_{a_{\text{эксп.}}}$ по $pK_{a_{\text{х2...х6}}}$ дается уравнением (см. также рис. I):

$$pK_{a_{\text{эксп.}}} - pK_{a_{\text{х2...х6}}} = (2,10 \pm 1,10) \cdot 10^{-2} + (0,70 \pm 1,45) \cdot 10^{-2} pK_{a_{\text{эксп.}}} \quad (2)$$

и следовательно с вероятностью $P > 0,6$ можно утверждать, что в этой области разность $pK_{a_{\text{эксп.}}} - pK_{a_{\text{х2...х6}}}$ не зависит от абсолютных значений $pK_{a_{\text{эксп.}}}$. В указанной области ($pK_{a_{\text{эксп.}}} > -3$) вычисленные значения $pK_{a_{\text{х2...х6}}}$ весьма близки к соответствующим экспериментальным значениям ($pK_{a_{\text{эксп.}}}$): среднее квадратичное отклонение $pK_{a_{\text{х2...х6}}}$ от $pK_{a_{\text{эксп.}}}$ не превышает $\pm 0,2$ единиц pK_a .

Иная картина наблюдается в области $pK_{a_{\text{эксп.}}} < -3$: там разность $pK_{a_{\text{эксп.}}} - pK_{a_{\text{х2...х6}}}$ уже явно зависит от абсолютных значений $pK_{a_{\text{эксп.}}}$ (см. рис. I). В области $pK_{a_{\text{эксп.}}} < -3$ прямая регрессии значений $pK_{a_{\text{эксп.}}}$ по $pK_{a_{\text{х2...х6}}}$ дается уравнением (см. также рис. I)

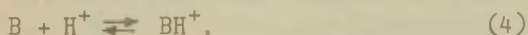
$$pK_{a_{\text{эксп.}}} - pK_{a_{\text{х2...х6}}} = (+0,371 \pm 0,189) + (0,162 \pm 0,031) pK_{a_{\text{эксп.}}} \quad (3)$$

и, следовательно, только с вероятностью $< 0,001$ можно утверждать, что разность $pK_{a_{\text{эксп.}}} - pK_{a_{\text{х2...х6}}}$ не зависит от абсолютных значений $pK_{a_{\text{эксп.}}}$.

Уравнение (I) хорошо применимо для вычисления pK_a полизамещенных анилинов в интервале $+5,2 > pK_a > -3$ (см. выше). Поскольку нет причин, ограничивающих область применения уравнения (I) значениями $pK_a > -3$, то логично допустить соблюдение аддитивности и в области $pK_a < -3$. Исходя из этого мы приходим к выводу, что экспериментально измеренные значения $pK_a < -3$ содержат систематическую ошибку, поскольку в указанной области $pK_{a_{\text{эксп.}}} < pK_{a_{X_2 \dots X_6}}$ (см. рис. 1).

Эти систематические отклонения, доходящие до 1,3 единиц pK_a (в H_0 шкале), повидимому, слишком велики для того, чтобы их можно было бы объяснить просто накоплением чисто-экспериментальных погрешностей, допущенных при измерении функции кислотности Гамметта $H_0^{4,5,14}$.

Однако, как бы ни обстояло дело с причинами отмеченного несоответствия, следует отметить два обстоятельства. С одной стороны, придерживая классическую точку зрения, согласно которой наблюдаемый по спектрам поглощения процесс протонизации в случае любых полизамещенных анилинов отражает сдвиг равновесия



в некотором более или менее грубом приближении можно утверждать, что величины pK_a , основанные на значениях функции кислотности H_0 близки к соответствующим термодинамическим величинам, отнесенным к разбавленным водным растворам кислот в качестве стандартного состояния. Последнее утверждение верно, поскольку использованные аддитивные инкременты заместителей (см. табл. I) вычислены исходя из значений pK_a , определенных при практически стандартных условиях. Это показывает, что в пределах рассматриваемой группы аналогичных оснований, величина отношения коэффициентов активности свободного основания (B в (4)) и его протонизованной формы (BH^+ в (4)) не зависит от строения основания (т.е. от заместителей в фенильном ядре анилина). Следовательно, по меньшей мере для замещенных анилинов, в первом приближении действительно можно использовать в качестве меры кислотно-

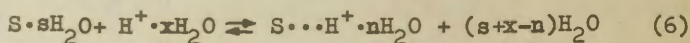
сти среды функцию типа Н. Гамметта¹⁴. Однако, придерживая вышеуказанную классическую точку зрения, следует допустить, что причиной отклонений $pK_{a_{X_2...X_6}}$ от $pK_{a_{\text{эксп.}}}$ при

$pK_{a_{\text{эксп.}}} < -3$ являются систематические погрешности эксперимента при измерении функции кислотности $H_0 < -3^*$. Тогда "истинные" значения H_0 для замещенных анилинов могут быть вычислены исходя из аддитивных значений $pK_{a_{X_2...X_6}}$, усредненных исходя из существования регрессии (3). Это приводит к следующему уравнению для вычисления скорректированных значений $H_0(\text{корр.})$ исходя из обычных экспериментальных значений $H_0^{4,5}$

$$\begin{aligned} H_0(\text{корр.}) &= H_0 - 0,162 (H_0 + 2,3), \text{ при } H_0 < -3 \\ \text{При } H_0 > -3 \quad H_0(\text{корр.}) &= H_0 \end{aligned} \quad (5)$$

Сопоставление значений $H_0(\text{корр.})$ и H_0 для водных растворов серной кислоты приведено в таблице 3.

С другой стороны, на основе сопоставления зависимости коэффициентов активности замещенных анилинов и нитро-соединений от концентрации H_2SO_4 , в работе ⁶ сделан вывод, что полизамещенные анилины с $pK_a < -3$ образуют в водных растворах серной кислоты комплексы с гидратированными протонами; согласно схеме:



*) Заметим, что непосредственно из сопоставления экспериментальных значений индикаторных отношений $J = [B] / [BH^+]$ для различных оснований к такому выводу притти трудно. Как известно, откладывая значения $\lg J$ от концентрации кислоты для различных полизамещенных анилинов получают параллельные кривые (проверка соблюдения постулата Гамметта!).

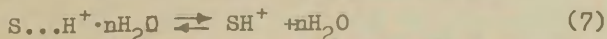
Таблица 3

Значения H_o (корр.), вычисленные согласно уравнению (5) для системы $H_2O - H_2SO_4$ при $25^\circ C$

вес% H_2SO_4	H_o (корр.)	H_o^5
50	- 3,23	- 3,41
60	- 4,15	- 4,51
70	- 5,33	- 5,92
80	- 6,67	- 7,52
90	- 7,94	- 9,03
100	-10,38	-11,94

Предполагалось ⁶, что это равновесие сдвигается практически полностью вправо уже в 15 - 20% H_2SO_4 . В более концентрированных растворах серной кислоты происходит постепенная дегидратация указанных комплексов, пока при отщеплении последней молекулы воды не образуется классическая протонизованная форма SH^+ , причем спектрально прослеживается именно последний процесс, рассматриваемый с классической точки зрения как протонизация основания согласно (4).

Исходя из этой гипотезы, в работе ⁶ указано, что величины $pK_a < -3$, измеренные по обычной методике Гамметта ¹⁴, с использованием значений $H_o < -3$, не обладают приписываемым им физическим смыслом и в действительности относятся к процессу полной дегидратации комплекса основания с гидратированным протоном



С изложенной точки зрения ⁶ неизбежно возникает вопрос: есть ли вообще какой-то смысл говорить о константе основности

$$K_a = \frac{a_S \cdot a_{H^+}}{a_{SH^+}} \quad (8)$$

в случае оснований S, ионизирующихся согласно схеме (6), (7)? Однако нетрудно убедиться, что в сопряженных между собой равновесиях (6) и (7) участвуют как $S \cdot nH_2O$ так и SH^+ формы основания S. Следовательно, между ними ($S \cdot nH_2O$ и SH^+) существует также равновесие, которое в обобщенном виде действительно может быть представлено схемой Бренстеда (4) и охарактеризовано константой основности (8). Это ни в какой мере не противоречит схеме (6), (7). Дело в том, что хотя для полизамещенных анилинов с $pK_a^{эксп.} < -3$ (S), равновесие (4) и существует, согласно изложенной схеме ⁶ оно не является доминирующим при любой концентрации сильной кислоты. Этим и исключается возможность экспериментального определения $pK_a < -3$ по спектрам поглощения соответствующих оснований, так как наблюдаемый переход этих оснований в ионизованную форму (SH^+) происходит лишь в настолько концентрированных растворах сильных кислот, что там уже $[S \dots nH^+ \cdot nH_2O] > [S \cdot nH_2O]$. Но если значения $pK_a^{эксп.} < -3$ не имеют приписываемого им физического смысла (8), то отклонение этих значений от вычисленных по (I) $pK_{aX_2 \dots X_6}$ вполне закономерно. Таким образом с изложенной точки зрения ⁶ уравнение (I) позволяет определить (хотя и со средним квадратическим отклонением $\pm 0,2$ единиц pK_a) истинные, т.е. термодинамические значения pK_a (8) полизамещенных анилинов, являющих весьма слабыми основаниями ($pK_a < -3$) и ионизирующих преимущественно по схеме (6), (7).

В ы в о д ы

1. Показано, что для полизамещенных анилинов величины ΔpK_a при $pK_a > -3$ аддитивно складываются из вкладов, вычисленных из ΔpK_a для соответствующих монозамещенных производных. Из этого сделан вывод об общей аддитивности термодинамических значений pK_a для этого ряда соединений.

2. Показано, что вычисленные исходя из указанной аддитивности значения $pK_a < -3$ для полизамещенных анилинов отклоняются от значений, полученных индикаторным методом

Гамметта, при чем тем более, чем более отрицательное значение имеет величина pK_a . Максимальная величина такого отклонения достигает 1,3 единицы в логарифмической шкале.

Л и т е р а т у р а

1. J. Shorter, F.J. Stubbs, J. Chem. Soc., 1180, (1949).
2. H.H. Jaffé, Chem. Revs., 53, 191, (1953).
3. R. Stewart, D.Dolman, Can. J. Chem. 45, 925, (1967).
4. M.J. Jorgenson, D.R. Hartter, J. Am. Chem Soc., 85, 873 (1963).
5. М.И. Винник, Успехи химии, 35, 1922, (1966).
6. Ю.Л. Халдна, Т.К. Родима, Реакционная способность органических соединений Изд. Тартуского госуниверситета, Тарту, 3, вып. 2(8), 169, (1966).
7. D.D. Perrin, Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution, Butterworths, London, (1965).
8. A.R. Lawrence, L.N. Ferguson, J. Org. Chem. 25, 1220, (1960).
9. R.A. Robinson, Journal of Research of the National Bureau of Standards, A. Physics and Chemistry, 68A, N° 2, 159, (1964).
10. J.O. Schreck, C.K. Hancock, R.M. Hedges, J. Org. Chem. 30, 3504, (1965).
11. В.П. Петров, В.А. Коптюг, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского госуниверситета, Тарту, 3, вып. I(7) 135, (1966).
12. Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура, Ж. общей химии 34, 3694, (1964).
13. Ю.Л. Халдна, Ученые записки Тартуского госуниверситета, Тарту, 193, 140, (1966).
14. M.A. Paul, F.A. Long, Chem. Rev. 57, 1, (1957).

The Additivity of pK_a Values for Substituted
Anilines and the Acidity of Water - Sulphuric
Acid Mixtures

Ü. L. Haldna, V. A. Palm

Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R., U.S.S.R.

Received November 20, 1968

S u m m a r y

The additivity principle for the substituent effects has been used to calculate the pK_a values for polysubstituted anilines. The additive contributions for five substituents in ortho- meta- and para-positions in the aniline nucleus are presented in Table 1. The additive values of $pK_{a_{x_2 \dots x_6}}$ Eq. (1) are listed in the Table 2 together with the experimental values taken from literature.

In Fig. 1 the differences $pK_{a_{exp.}} - pK_{a_{x_2 \dots x_6}}$ are plotted vs. the $pK_{a_{exp.}}$ values omitting the points for compounds 48, 49 and 50 from Table 2 as the pK_a values for these are obviously influenced by the steric hindrance of the resonance. In the range of $H_0 > -3$ the deviations of the additive values $pK_{a_{x_2 \dots x_6}}$ from the experimental ones are independent on the absolute value of $pK_{a_{exp.}}$ and show a random distribution around the regression line (which is given by the Eq. (2)). In the region $H_0 < -3$ a systematic deviation of additive $pK_{a_{x_2 \dots x_6}}$ values from the respective $pK_{a_{exp.}}$ is observed. These deviations are correlated by

the regression line (Eq. (3)).

As there is no reason for the breakdown of the additive relationship for the region $pK_a < -3$, the conclusion has been drawn that the respective experimental values include a systematic error represented by the Eq. (3). If this is the case the H_o scale includes the same systematic error but the corrected acidity function (H_{o_kopp}) scale can be calculated using Eq. (4) (see Table 3).

ОСНОВНОСТЬ И СТРОЕНИЕ АЗОМЕТИНОВ И ИХ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ

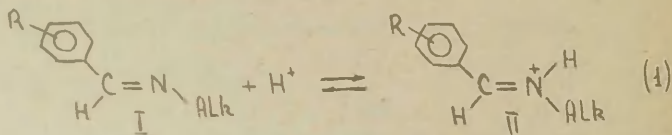
УИ. КОРРЕЛЯЦИЯ ОСНОВНОСТЕЙ N-АЛКИЛИМИНОВ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ В ПЕРВОМ ЭЛЕКТРОННОВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ.

В.И. Минкин, В.А. Брень, М.И. Княжанский, Е.Н. Малышева

Ростовский-на-Дону государственный университет,
Ростов-на-Дону

Поступило 25 ноября 1968 г.

Механизм влияния заместителей R на основность N-алкилиминов ароматических альдегидов был рассмотрен нами ранее¹. В настоящем сообщении приведены результаты определений констант ионизации сопряженных кислот азометинов I в первом синглетном электронновозбужденном состоянии. Электронные эффекты заместителей на положение равновесия (I) в возбужденном состоянии проанализированы методами корреляционного анализа и квантовой химии.



Экспериментальная и расчетная часть.

Использованный в настоящей работе способ определения константы равновесия (I) в электронновозбужденном состоянии основан на применении цикла Ферстера² и ряда допущений, значение которых подробно обсуждено^{3,4}. Для определения констант ионизации соединений II в первом синглетном электронновозбужденном состоянии достаточно найти частоты соответствующих электронных переходов соединений I и II в идентичных условиях (в нашем случае в ацетонитриле при 25°C). Расчет проводится по формуле

$$\Delta pK_a = pK_a^* - pK_a = \frac{Nhc}{2.303RT} \left(\frac{1}{\lambda_I} - \frac{1}{\lambda_{II}} \right) \quad (2)$$

Таблица I - Значения λ_I , λ_{II} , ΔpK_a и pK_a^* .

№	R	$\lambda_I, \text{нм}$	$\lambda_{II}, \text{нм}$	ΔpK_a	$pK_a(\text{по } I)$	pK_a^*
1	H	246 ^{*)}	276	9.28	13.29	22.57
2	n-NMe ₂	312	394	14.00	16.87	30.87
3	n-OH	266	320	13.29	14.80	28.09
4	n-SCH ₃	296	360	12.59	13.80	26.39
5	n-CH ₃	251 ^{*)}	290	11.25	13.83	22.58
6	n-F	245 ^{*)}	278	10.08	13.03	23.11
7	n-Cl	253 ^{*)}	288	10.00	12.68	22.68
8	m-Cl	246 ^{*)}	272	8.20	12.22	20.42
9	m-NO ₂	266 ^{*)}	253 ^{*)}	-4.08	11.31	7.23
10	n-NO ₂	285	278	-1.85	11.01	9.16

*) Для указанных соединений максимум полосы находится в области поглощения ацетонитрила. В этом случае величина λ с точностью 1-2 нм определялась на основании сравнений со спектром в диоксане ($\Delta\lambda = \lambda_{\text{диокс.}} - \lambda_{\text{ацет.}}$ коррелирует с σ^+ -константой заместителя). Отметим, что наибольшее отличие положения полосы поглощения I в ацетонитриле от положения в диоксане составляет 4 нм (соединение №2).

где pK_a^* и pK_a - отрицательные логарифмы констант ионизации кислот II соответственно в электронновозбужденном и основном состояниях, λ_I и λ_{II} - длины волн (см) в длинноволновых максимумах поглощения форм I, II, а остальные обозначения соответствуют известным физическим константам. Результаты спектральных определений, проведенных на спектрофотометре СФ-4А при концентрациях порядка 10^{-4} М, и расчетов даны в таблице I.

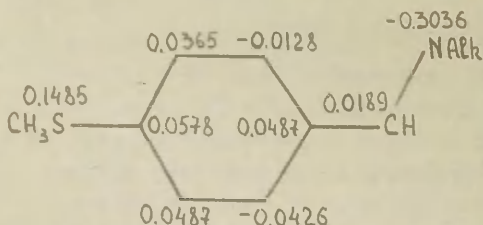
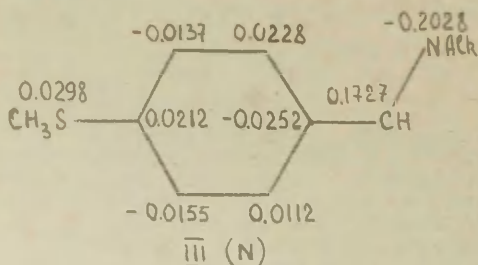
Расчеты волновых функций и электронных конфигураций молекул типа I были проведены по методу ССП МО в приближении Попла. Отдельные детали расчетов изложены в I, 5. Параметры корреляций (рис. I-4. табл. 2, 3) рассчитывались по

программе, составленной Е.Н.Малышевой и описанной в работе.⁸

Обсуждение результатов.

Величины pK_a для азометинов типа I (ММІ-8 в таблице I) резко возрастают в электронновозбужденном состоянии по сравнению с соответствующими значениями для основного состояния. Это обстоятельство является экспериментальным свидетельством возрастания электронной плотности на иминном азоте I в возбужденном состоянии, подтверждающим теоретическую интерпретацию⁶ соответствующего электронного перехода в молекулах азометинов.

На молекулярных диаграммах III, IV показаны электронные конфигурации одного из исследованных азометинов соответственно в основном (N) и первом возбужденном (V_1) состояниях.



Легко видеть, что возбуждение в молекуле азометина сопровождается переносом электронной плотности в направлении с заместителя на иминный азот. Условно рассматривая последний как реакционный центр, а процесс возбуждения как реакцию, можно ожидать для подобной перестройки электронной конфигурации молекулы корреляции с электрофильными константами заместителей σ^+ . Такая корреляция для величин pK_a представлена графически на рис. I.

При сравнении с аналогичной корреляционной зависимостью величин pK_a можно отметить, во-первых, выпадение то-

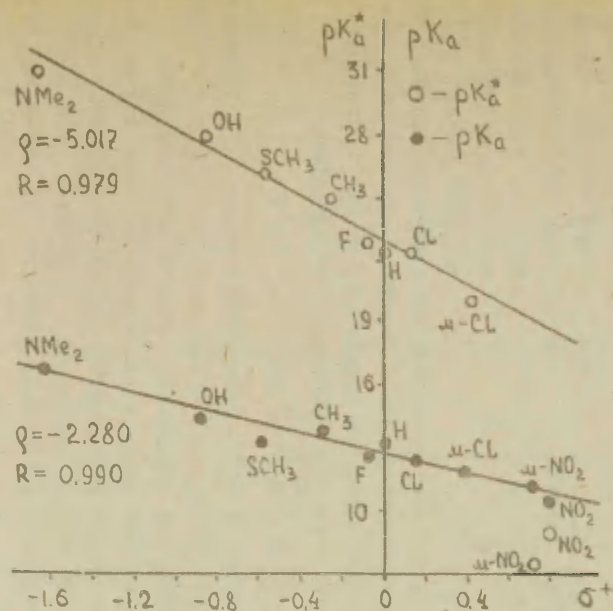


Рис.1. Корреляция pK_a и pK_a^* азо-
метинов I σ^+ -константами заместителей.

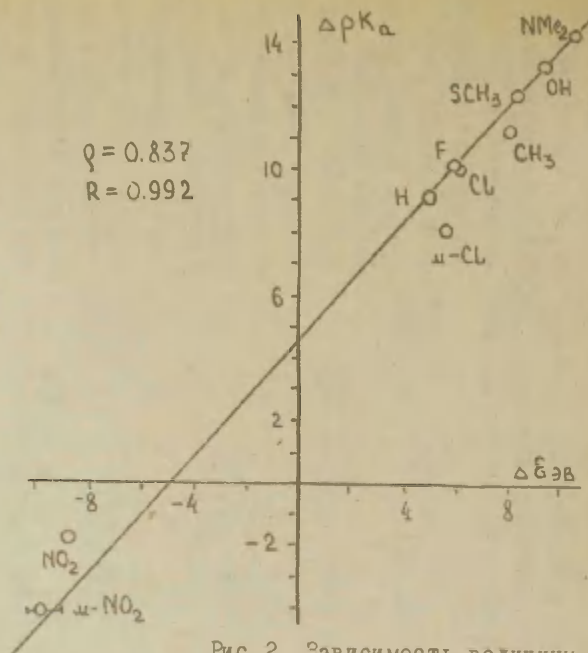
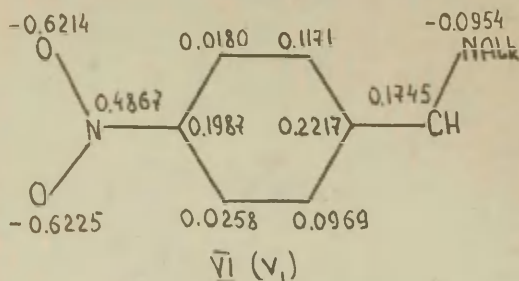
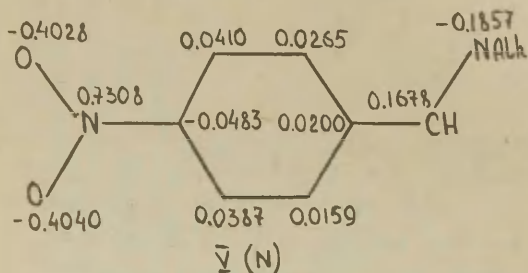


Рис.2. Зависимость величины ΔpK_a от разностей энергий взаимодействия n -пары с системой атомных зарядов в V_i и N -состояниях.

чек pK_a^* для соединений № 9, 10 в табл. I. Причина этого становится ясной в результате сравнения N и V, электронных конфигураций указанных соединений. Случай п-нитробензаль-амилимина представлен на молекулярных диаграммах \bar{V} , \bar{VI} .



Поляризация электронного перехода $\bar{V} \rightarrow \bar{VI}$ противоположна поляризации переходов типа $\bar{III} \rightarrow \bar{IV}$ для азометинов № I-8 (табл. I) и отвечает электронному переходу на нитрогруппу с кольца и далее с азометиновой группы. Таким образом, "механизм" возбуждения для нитрозамещенных азометинов резко отличается от соединений № I-8, и выпадение соответствующих точек из корреляционной зависимости находит объяснение.

Вторым интересным моментом, который обращает на себя внимание при рассмотрении рис. I, является значительное увеличение абсолютного значения константы ρ при корреляции pK_a^* по сравнению с ρ для корреляции по уравнению

$$\lg K = \lg K^0 + \rho \sigma^+ \quad (3)$$

Анализ величин pK_a^* в реакционной серии (I) с помощью уравнений (4)-(6) (табл. 2, 3) показывает, что это увеличение связано с равномерным повышением вкладов заместителей в свободные энергии ионизации в возбужденном состоянии по индукционному механизму и механизму сопряжения. Большое значение погрешности $\delta \rho_{\text{э.с.}}$, сравнимое с величиной этой константы, свидетельствует в пользу аддитивности передачи

Таблица 2. Корреляционные параметры уравнения $\lg \frac{K}{K^0} = \rho^0 (\sigma^0 + \sum \Delta \sigma_c^+)$ (4)

Состояние	τ_{K-C}	ρ^0	R	δ_{pK_a}	δ_{ρ}	pK_a^0 выч.	pK_a^0 найд.
Основное	0.603	2.926	0.995	0.09	0.181	13.20	13.29
Возбужд.	0.987	5.057	0.980	0.38	1.273	22.97	22.75

Таблица 3. Корреляционные параметры уравнений $\lg \frac{K}{K^0} = \rho_1 \sigma_1 + \rho_c \sigma_c^+$ (5)

$$\lg \frac{K}{K^0} = \rho_1 \sigma_1 + \rho_c \sigma_c^+ + \rho_{1,c} \sigma_1 \cdot \sigma_c^+ \quad (6)$$

Состояние	ρ_1	ρ_c^+	$\rho_{1,c}$	R	δ_{pK_a}	δ_{ρ_1}	δ_{ρ_c}	$\delta_{\rho_{1,c}}$	pK_a^0 выч.	pK_a^0 найд.
Основное	2.841	2.130		0.996	0.09	0.179	0.071		13.23	13.29
	2.835	2.138	0.046	0.996	0.09	0.204	0.119	0.473	13.23	13.29
Возбужд.	5.368	4.960		0.980	0.40	0.979	0.358		23.08	22.75
	6.647	4.434	3.829	0.985	0.39	1.403	0.549	3.132	23.19	22.75

электронных эффектов заместителей R по индукционному и конъюгационному механизмам в возбужденном состоянии.

В работе¹ нами были рассмотрены различные возможности квантовохимического анализа основности азометинов I в основных состояниях. Представлялось интересным исследовать общность выводов, сделанных в¹, и перенести их на случай электронновозбужденного состояния. Было показано¹, что индексом, удовлетворительно коррелирующим с rK_a азометинов I, является величина энергии взаимодействия \mathcal{E} неподеленной пары электронов $I(n)$ с системой точечных зарядов на атомах (m)

$$\mathcal{E} = q_n \sum_m \frac{q_m^{(\sigma+\pi)}}{r_{nm}} \quad (7)$$

Поскольку σ -электронную конфигурацию в N и V_1 -состояниях в рамках σ , π -приближения можно считать постоянной, то для установления применимости величин \mathcal{E} для корреляции значений rK_a^* достаточно исследовать зависимость $\Delta rK_a - \Delta \mathcal{E}$, где $\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_{V_1} - \mathcal{E}_N = \mathcal{E}_{V_1}^{\pi} - \mathcal{E}_N^{\pi}$. Величины $\Delta \mathcal{E}$ рассчитаны исходя из π -электронных распределений в N (см. ^{1,5}) и V_1 -состояниях. Зависимость $\Delta \mathcal{E} - \Delta rK_a$ показана на рис. 2. Учитывая, что интервал, в котором изменяются величины ΔrK_a составляет 18 порядков, корреляцию можно признать весьма удовлетворительной.

В выражении (7) основной вклад в величину \mathcal{E} дает слагаемое q_n/r_{nn} . Так как r_{nn} (расстояние от ядра атома азота до центроида n -пары) постоянно, то во многих случаях (но не всегда) оправдана корреляция rK_a величинами электронных зарядов на центре протонирования q_n . При этом можно ожидать, что наиболее точной будет линейная корреляция ΔrK_a значениями $\Delta q_n^{\pi} = q_{V_1}^{\pi} - q_N^{\pi}$, где $q_{V_1}^{\pi}$ и q_N^{π} - π -электронные заряды в V_1 и N-состояниях на атоме азота. Действительно, изменение rK_a при переходе в возбужденное состояние не зависит от σ -распределения, которое постоянно в N и V_1 -состояниях. Кроме того, сольватация N и V_1 -состояний однотипна в силу того, что молекулы растворителя не успевают переориентироваться за время возбуждения. Рис. 3, демон-

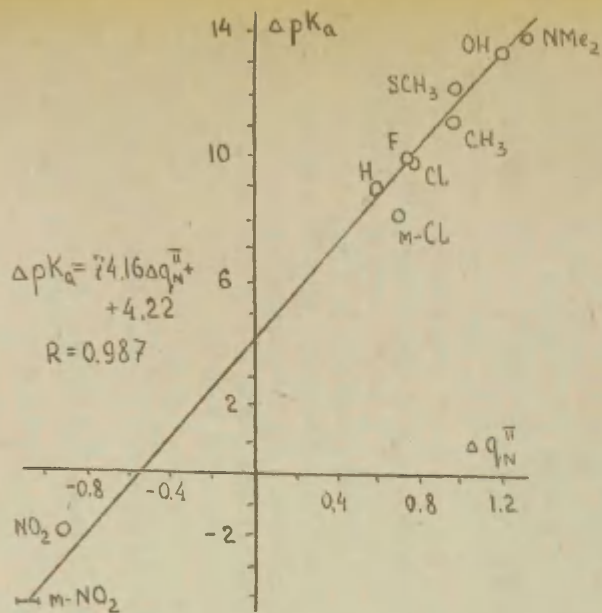


Рис. 3. Зависимость величин ΔpK_a от приращения π -электронного заряда в V_1 состоянии.

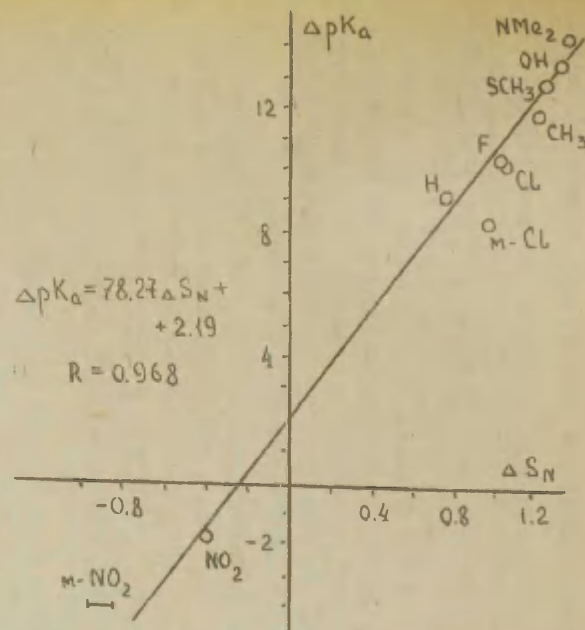


Рис. 4. Зависимость ΔpK_a от приращения электрофильной сверхделокализующести в V_1 состоянии.

стрирующий хорошую корреляцию $\Delta\rho_{\text{Ka}} - \Delta q_{\text{N}}^{\text{т}}$, подтверждает эти ожидания.

Третьим индексом реакционной способности (ИРС), способным коррелировать величины ρ_{Ka} , является электрофильная сверхделокализуемость атома азота S_{N} . В предыдущем сообщении¹ нами показана возможность корреляции ρ_{Ka} азометинов значениями S_{N} , вычисленными по методу ССП МО Попла. Авторы⁷, исследовав применимость различных ИРС, получаемых в простом методе Хюккеля, особенно рекомендуют электрофильные сверхделокализуемости для корреляций ρ_{Ka} .

На рис. 4 показана корреляция $\Delta\rho_{\text{Ka}}$ значениями $\Delta S_{\text{N}} = S_{\text{N}}^* - S_{\text{N}}$, где S_{N}^* и S_{N} — электрофильные сверхделокализуемости для V_i и N — состояний. Корреляция является вполне удовлетворительной. Что касается причин, обеспечивающих возможность использования различных квантовохимических ИРС, аналитически прямо не связанных друг с другом, то их можно объяснить наличием в разложении для каждого ИРС одного общего члена (включающего квадрат коэффициента при ρ_{z} — АО азота), который вносит наибольший вклад в полную величину ИРС.

Таким образом, изложенные данные подтверждают возможность единого квантовохимического подхода к корреляции основности органических соединений в основном и возбужденном электронных состояниях.

Л и т е р а т у р а

1. В.И. Минкин, В.А. Брень, Е.Н. Малышева, Реакц. способн. орг. соедин., 5, №3 (1968)
2. T. Forster, Z. Electrochem., 54, 42 (1950)
3. H.M. Jaffe, H.L. Jones, J. Org. Chem., 30, 964 (1965)
4. Ю.А. Жданов, В.И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд. РГУ, Ростов-на-Дону, 1966.
5. В.И. Минкин, В.А. Брень, Е.Н. Малышева, ЖОХ, 38, 2752 (1968).
6. V.I. Milkin, Yu.A. Zhdanov, E.A. Medyantzeva, Yu.A. Ostroumov, Tetrahedron, 23, 3651 (1967).
7. A.R. Lerley, M.R. Chakrabarty, S.S. Hanrahan, J. Chem. Soc., A, 1626 (1967).
8. В.А. Брень, Е.Н. Малышева, В.И. Минкин, Реакц. способн. орг. соедин., 4, 523, (1967).

УДК 541.127 + 539.196 + 547.574

Basicity and Structure of Azomethines and Related Compounds. VII. Correlation of Basicities of N-Alkylimines of Aromatic Aldehydes in the First Electronic Excited State.

V.I.Minkin, V.A.Bren, M.I.Knyazhansky, E.N.Malysheva

Chemistry Department, Rostov-on-Don State University, Rostov-on-Don

Received November 25, 1968

S u m m a r y

The values of the first electronic excited state pK_a of N-alkylimines of aromatic aldehydes pK_a^* have been determined in acetonitrile.

The pK_a^* values are correlated by electrophilic substituent constants σ^+ in accordance with calculated for the first excited state electronic distribution. The points of p-NO₂ and m-NO₂ substituents deviate from the regression line what is explained by the different mechanism of electronic excitation. The contributions of substituent I, M, C-influences on free energy differences at excited and basic states have been compared.

The observed values of $\Delta pK_a = pK_a^* - pK_a$ are well correlated by followed increments of quantum chemical indexes of reactivity: the interaction energy of lone pair with π -charge system, π -electronic charge and superdelocalisability on protonation centre. These indexes have been shown to be equally suitable for the correlation of pK_a .

ОСНОВНОСТЬ И СТРОЕНИЕ АЗОМЕТИНОВ И ИХ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ. VIII. НИТРОНЫ.

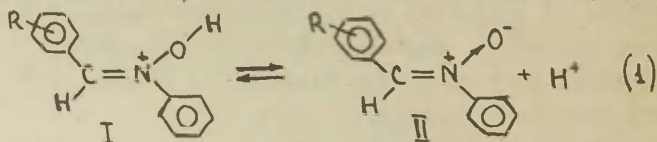
В.А.Брень, Е.А.Медянцева, В.И.Минкин

Ростовский-на-Дону государственный университет,
Ростов-на-Дону

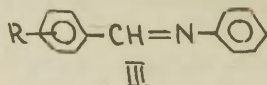
Поступило 25 ноября 1968 г.

Нитроны II представляют интерес как N-окиси оснований и как производные ароматических азометинов III, в которых нуклеофильный центр перенесен с азометинового азота на кислород. Проблема основности N-окисей гетероароматических соединений, особенно N-окисей производных пиридина изучена достаточно подробно (обзор см. в работе^I), однако, для нитронов типа II сведения о кислотно-основных свойствах в литературе отсутствуют.

Задачей настоящей работы было изучение реакции кислотно-основного равновесия (I) для серии нитронов с варьируемым заместителем R, а также сравнение полученных резуль-



татов с аналогичными данными для азометинов III и N-окисей пиридинов.



Экспериментальная часть.

Исходные соединения были синтезированы по методике². Точки плавления нитронов представлены в табл. I.

Методика измерений pK_a. Константы кислотной ионизации сопряженных кислот нитронов (табл. I) определялись потенциометрическим титрованием в безводном ацетонитриле

при $25^{\circ} \pm 0.1^{\circ}$ согласно³.

Корреляционная обработка результатов проводилась на ЭВМ Раздан-2 методом наименьших квадратов по программе⁴. Авторы признательны Е.Н.Малышевой за помощь в проведении расчетов.

Таблица I. Температуры плавления и константы основности pK_a нитронов II и pK_a азометинов III. ($25^{\circ}C$, ацетонитрил).

Реакц. серия	Св-во	p-OH	p- OCN_3	H	p-Cl	p-Br	m- NO_2	p- NO_2
II	Т.пл. $^{\circ}C$	I2I2	I20	II4	I58	I65	I54	I89
	pK_a^T	8.73	8.5I	7.2I	6.60	6.55	5.48	5.13
III	pK_a^T	II.5I	II.I6	9.87	9.36	9.3I	8.06	7.79

Обсуждение результатов.

Величины pK_a нитронов в среднем на 2.6 - 2.8 ед. pK ниже значений pK_a соответствующих азометинов (табл.I), что согласуется с большей электроотрицательностью кислорода по сравнению с азотом. Однако, интересно отметить, что в случае N-окисей гетероароматических соединений (пиридина и др.) понижение величины pK_a по сравнению с соответствующим азотистым основанием намного больше.

В табл.2 представлены параметры корреляционного уравнения

$$\lg K = \lg K^{\circ} + \rho \sigma \quad (2)$$

описывающего основность нитронов II, причем в качестве σ вводились различные наборы параметров заместителей, в том числе константы $\sigma_{N \rightarrow O}$, рекомендованные¹ для корреляции химических и физических свойств N-окисей. Из полученных результатов (табл.2) следует отметить следующие:

- константы $\sigma_{N \rightarrow O}$ хорошо коррелируют величины pK_a нитронов, что свидетельствует об аналогиях в механизме влияния заместителей на положение кислотно-основного равновесия

в циклических и нециклических N-окисях,

- наилучшая корреляция достигается с помощью σ^+ -констант, причем интересно, что чувствительность реакции (I) к влиянию заместителей идентична таковой для реакции протонирования азометинов,

- использование в уравнении (2) значений σ^- для электроноакцепторных заместителей не улучшает корреляции в отличие от реакционных серий производных N-окиси пиридинов. Последнее обстоятельство свидетельствует о крайне малом вкладе резонансной структуры IV в полную волновую функцию молекулы нитрона, тогда как роль структуры VI значительна и вытекает из заметного улучшения корреляции при использовании σ^+ вместо σ^- -констант.

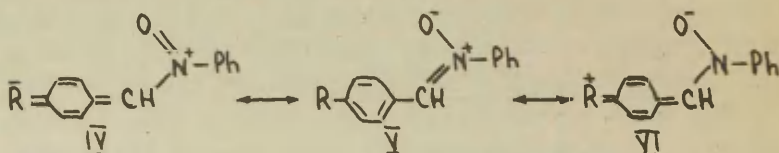


Таблица 2. Корреляционные параметры уравнений (2).

Тип σ	ρ	R	δ_{pK}	δ_ρ	$pK_{a\text{выч}}^{*)}$
σ^+	2.096	0.989	0.06	0.098	6.90
$\sigma_{N \rightarrow O}^{**})$	1.899	0.988	0.08	0.119	7.25
σ^-	3.077	0.979	0.09	0.202	7.46
$\sigma^\pm^{***})$	1.761	0.969	0.10	0.141	7.02
$\sigma^+(III)$	2.092	0.982	0.22		

*) $pK_{a\text{найд.}}^0 = 7.21$

***) см. I.

***) значения σ^- взяты для R = m-NO₂ и p-NO₂.

Таблица 3. Корреляционные параметры уравнения (3)

Реакц. серия	Тип σ	φ°	$\tau_{\text{н-ц}}$	R	$\delta_{\text{рК}}$	$\delta \varphi^\circ$	$\text{рК}_{\text{авыч.}}^{\text{о}}$	$\text{рК}_{\text{анайд.}}^{\text{о}}$
II	σ^+	2.573	0.603	0.997	0.08	0.150	7.13	7.21
	$\sigma_{\text{N} \rightarrow \text{O}}$	1.815	1.087	0.988	0.21	0.724	7.23	7.21
III	σ^+	2.556	0.640					

Таблица 4. Корреляционные параметры уравнений (4), (5).

Реакц. серия	Тип σ	Ур-е	$\varphi_{\text{з}}$	$\varphi_{\text{с}}$	$\varphi_{\text{з.с}}$	R	$\delta_{\text{рК}}$	$\delta \varphi_{\text{з}}$	$\delta \varphi_{\text{с}}$	$\delta \varphi_{\text{з.с}}$	$\text{рК}_{\text{авыч.}}^{\text{о}}$	$\text{рК}_{\text{ан.}}^{\text{о}}$
II	σ^+	(4)	2.725	1.903		0.999	0.05	0.090	0.039		7.21	7.21
	σ^+	(5)	2.724	1.880	0.084	0.999	0.05	0.104	0.132	0.463	7.20	7.21
	$\sigma_{\text{N} \rightarrow \text{O}}$	(4)	1.860	1.910		0.988	0.22	0.520	0.196		7.24	7.21
III	σ^+	(4)	2.731	1.896		0.980					9.95	9.87

В таблицах 3 и 4 даны результаты многопараметрической корреляции величин ρK_a нитронов по уравнениям

$$\lg K = \lg K^0 + \rho^0 (\sigma^0 + \sum \Delta \sigma_c^+) \quad (3)$$

$$\lg K = \lg K^0 + \rho_1 \sigma_1 + \rho_c \sigma_c^+ \quad (4)$$

$$\lg K = \lg K^0 + \rho_1 \sigma_1 + \rho_c \sigma_c^+ + \rho_{1c} \sigma_1 \sigma_c^+ \quad (5).$$

а также соответствующие данные для азометинов III. При оперировании константами $\sigma_{N \rightarrow O}$ предполагалось, что вклад индукционного эффекта заместителей R соответствует σ_j -константе, а доля прямого полярного сопряжения равна $\sigma_{N \rightarrow O} - \sigma^0$.

Лучшая корреляция по уравнениям (3)-(4) достигается при использовании электрофильных констант σ^+ , а различие в параметрах $\rho^0, \sum \Delta \sigma_c^+, \rho_1, \rho_c$ для нитронов и азометинов, лежащие в пределах погрешностей расчета, подтверждают почти полную однотипность электронных влияний заместителей R на положение кислотно-основного равновесия этих двух классов соединений. Применение констант $\sigma_{N \rightarrow O}$ дает худшую корреляцию, что подтверждает представление об отсутствии электронодонорных свойств $N \rightarrow O$ группы в нитронах.

Небольшое абсолютное значение константы ρ_{1c} при значительной среднеквадратичной погрешности $\Delta \rho_{1c}$ указывает на аддитивность передачи электронных эффектов заместителей R в нитронах по индукционному и конъюгативному механизмам.

Таким образом, полученные данные позволяют обнаружить значительное сходство в механизме передачи электронных влияний в рядах аральданилов и соответствующих нитронов. Влияние электронодонорных заместителей в молекулах нитронов однотипно с таковым в замещенных N-окисях пиридинов, однако, в отличие от последних в нитронах, содержащих электроноакцепторные группы, нет сопряжения заместителя с N-окисной группировкой.

Л и т е р а т у р а

1. J.H.Nelson, H.G.Garvey, R.O.Ragsdale, J.heter.Chem., 4, 591 (1967).

2. O.H.Wheeler, P.H.Gore, J.Am.Chem.Soc., 78, 3363 (1956)
3. В.И.Минкин, В.А.Брень, Реакц. способн. орг. соедин., 4,
№1 (II), II2, (1967)
4. В.А.Брень, Е.Н.Малишева, В.И.Минкин, Реакц. способн.
орг. соедин., 4, №3 (I3), 523 (1967)

УДК 541.127 + 543.257 + 547.551.3

Basicity and Structure of Azomethines and
Related Compounds. VIII. Nitrones.

V.A.Bren, E.A.Medyantzeva, V.I.Minkin

Chemistry Department, Rostov-on-Don State
University, Rostov-on-Don

Received November 25, 1968

S u m m a r y

The thermodynamic ionization constants of seven substituted nitrones of the type I (see Russian text) have been determined in acetonitrile at $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

The pK_a values are better correlated by electrophilic σ^+ -constants than by other substituent constants.

There is considerable resemblance in electronic effects mechanism for aromatic azomethines and corresponding nitrones. The electron-donating substituent effects for nitrones and substituted pyridine-N-oxides are similar. But the behaviour of electron-withdrawing substituents in these series is different.

СОЛЬВОЛИТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ И МЕХАНИЗМ НУКЛЕОФИЛЬНОГО
ПРИСОЕДИНЕНИЯ HCl , HJ И HONO К ТРОЙНОЙ УГЛЕРОДНОЙ
СВЯЗИ

Г.Ф.Дворко, Т.П.Травчук

Институт органической химии АН УССР
г. Киев

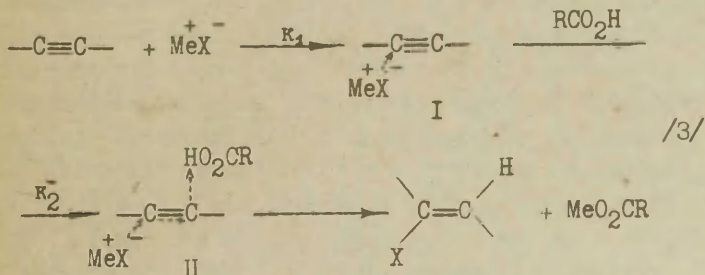
Поступило 12 июля 1968г.

Скорость нуклеофильного присоединения галогеноводородных кислот и HCN к ацетиленкарбонovým эфирам из смеси соль-карбонová кислота в зависимости от природы нуклеофила или-растворителя описывается бимолекулярным или тримолекулярным кинетическим уравнением [1,2]

$$v = k_2 [\text{ADЭ}] [\text{MeX}] \quad /I/$$

$$V = k_2 [\text{АДЭ}] [\text{MeX}] [\text{RCO}_2\text{H}] \quad /2/$$

В частности, присоединение к диэтиловому эфиру ацетиленди- карбоновой кислоты /АДЭ/ HCNS и H_2 в диметилформамиде и H_2 в пропаноле-2 происходит тримолекулярно, а H_2 и HCNS в метаноле, HCNS в пропаноле-2 и HCl во всех упомянутых растворителях - бимолекулярно [3,4]. Анализ кинетики этих реакций привел нас к выводу, что механизм присоединения каждой кислоты имеет свою особенность, хотя в общем виде описывается одной и той же схемой [4].



Реакция всегда протекает в последовательности $(D \rightarrow M) \rightarrow A$ [5],

промежуточные комплексы могут быть различными: α - комплекс $/HJ/$, карбанион $/HCNS/$ и β - комплекс $/HCl/$.

Для обоснования и конкретизации этих выводов была исследована кинетика нуклеофильного присоединения HCl , HJ и $HCNS$ к АДЭ в смесях спирт-диметилформаид. Так как при переходе от спирта к диметилформамиду $/DMF/$ происходит резкое изменение специфической сольватации нуклеофильных и электрофильных реагентов [6], появляется возможность выяснить значения отдельных стадий присоединения.

Диэтиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты получен и очищен по методу [7]. В качестве солей применялись $KCNs$, KJ $/$ дважды кристаллизованные из воды $/$, N -бутилхинолиний иодистый $/$ из хлороформа, а затем воды $/$ и тетраэтиламмоний-хлорид $/$ марки "ч.д.а.", сушили и сохраняли в эксикаторе над P_2O_5 . Протонодонорами служили бензойная и 2,4-динитробензойная кислоты $/$ кристаллизованы из воды и спирта $/$. ДМФ и пропанол-2 очищали каждый раз непосредственно перед кинетическими опытами [3]. Скорость реакции контролировали по изменению концентрации аниона соли путем аргентометрического титрования.

Результаты и обсуждение

Кинетические измерения производили в смесях ДМФ-спирт $/$ метанол или пропанол-2 $/$ различного молярного состава. Такой выбор растворителей дает возможность проследить сольватические эффекты среды для случаев, когда при переходе к другому растворителю наблюдается переход бимолекулярной кинетической зависимости в тримолекулярную $/$ присоединение HJ и $HCNS$ в смесях метанол-ДМФ $/$, либо скорость реакции при всех соотношениях растворителей описывается бимолекулярным $/$ ДМФ-пропанол-2, присоединение $HCl/$ или тримолекулярным $/$ ДМФ-пропанол-2, присоединение $HJ/$ кинетическим уравнением.

Условия и результаты некоторых опытов присоединения HJ к АДЭ из растворов KJ и бензойной или 2,4-динитробензойной кислот в смесях метанол-ДМФ собраны в таблице I. На рисунке показана зависимость скорости реакции от состава растворителя $/$ кривые 1 и 2 $/$. На оси абсцисс отложено время

изменения концентрации соли на 25% [концентрации реагентов во всех опытах одинаковы], а на оси ординат приведено содержание диметилформамида в спиртовом растворе в молях на литр. Значение 12,7 моль/л соответствует чистому ДМФ.

При изменении состава растворителя скорость присоединения НЈ проходит через минимум, который соответствует эквимолекулярному составу среды $CH_3OH : DMF = 1 : 1$. В чистых растворителях скорости присоединения НЈ близки и природа кислоты не имеет значения, тогда как в смесях растворителей скорость присоединения в присутствии 2,4-динитробензойной кислоты [кривая 2] всегда выше, чем в присутствии бензойной [кривая 1]. Добавки ДМФ до 6 моль/л [оп. 1-5 и 14-20] приводят к снижению скорости присоединения НЈ, однако не изменяют формы кинетического уравнения. Во всех этих смесях, как и в чистом метаноле, скорость реакции описывается уравнением /1/. С другой стороны, при содержании ДМФ в растворе от 9 до 12,7 моль/л [оп. 8-13 и 21-24] скорость присоединения НЈ удовлетворительно описывается уравнением /2/. Расчет констант k_2 и k_3 в области минимума [оп. 6,7,19,20] показывает, что в этом случае скорость реакции выражается суммарным кинетическим уравнением /4/,

$$v = k_2 [ADЭ] [MeX] + k_3 [ADЭ] [MeX] [RCO_2H] \quad /4/$$

т.е. в этой области происходит изменение кинетических отношений реакции присоединения НЈ.

В таблице 2 приведен ряд опытов по кинетике присоединения НЈ к АДЭ в смесях ДМФ-пропанол-2. Ввиду ограниченной растворимости КЈ в изопропиловом спирте, в качестве иодистой соли использовали N-бутилхинолиниййодид [9]. Ранее было показано, что в ДМФ [8] и в спиртах [9] природа катиона не влияет на скорость реакции. Скорость реакции в этом случае во всех смесях описывается тримолекулярным кинетическим уравнением /2/. В диметилформамиде скорость реакции не зависит от природы кислоты, а в пропанол-2 присоединение с участием 2,4-динитробензойной кислоты идет несколько быстрее [кривые 3 и 4]. В присутствии бензойной кислоты,

Таблица I

Кинетика присоединения НJ к АДЭ
из растворов KJ и карбоновой
кислоты в смесях $\text{CH}_3\text{OH}-\text{DMF}$
при 40° *

N	DMF RCO_2H		$k_2 \cdot 10^3$		$k_3 \cdot 10^3$
	оп	моль/л	моль/л	л/моль·сек	л ² /моль ² ·сек
I	0	0,50	0,56	-	
2	I	0,17	0,41	2,6	
3	I	0,50	0,48	1,0	
4	6	0,25	0,17	0,67	
5	6	0,50	0,18	0,37	
6	6,5	0,25	0,11	0,47	
7	6,5	0,50	0,18	0,36	
8	9	0,25	0,11	0,45	
9	9	0,50	0,18	0,37	
10	10	0,50	0,21	0,43	
11	10	1,00	0,37	0,38	
12	12,7	0,50	0,38	0,76	
13	12,7	1,00	0,96	0,96	
14	0	0,50	0,56	-	
15	I	0,08	0,41	5,70	
16	I	0,50	0,44	0,92	
17	5	0,10	0,17	1,90	
18	5	0,20	0,19	1,00	
19	6	0,15	0,13	0,92	
20	6	0,50	0,27	0,56	
21	10	0,20	0,11	0,55	
22	10	0,50	0,25	0,47	
23	12,7	0,20	0,13	0,68	
24	12,7	0,50	0,32	0,76	

*

Опыты I-13 проведены с бензой-
ной кислотой, остальные - с 2,4-ди-
нитробензойной. Концентрация соли в
опытах 0,050 моль/л, АДЭ - 0,20 моль/л

Таблица 2

Кинетика присоедине-
ния НJ к АДЭ из рас-
творов GJ и карбоно-
вой кислоты в смесях
DMF-пропанол-2
при 40° *

N	DMF		$k_3 \cdot 10^3$
	оп	моль/л	л ² /моль ² ·сек
25	0	0,55	
26	I,5	0,54	
27	3	0,51	
28	3	0,53	
29	5	0,47	
30	7	0,54	
31	9	0,60	
32	11	0,65	
33	12,7	0,80	
34	0	0,76	
35	1,5	0,80	
36	5	0,75	
37	9	0,64	
38	12,7	0,72	

*В опытах 25-33 при-
меняли бензойную ки-
слоту, в остальных -
2,4-динитробензойную.
Концентрации соли,
АДЭ и кислоты соот-
ветственно равны:
0,050, 0,20 и 0,50
моль/л

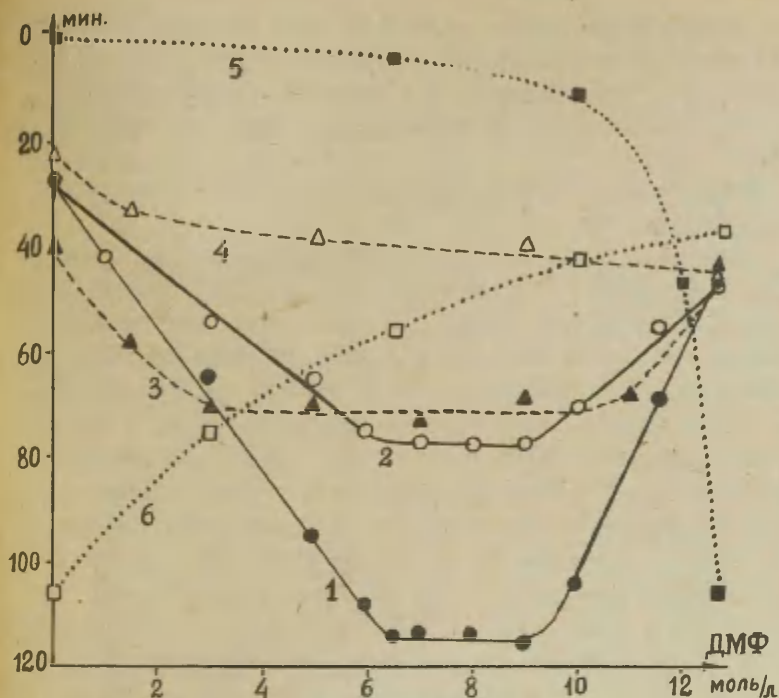


Рис. Зависимость скорости нуклеофильного присоединения HCl , HJ и HCNS к АДЭ от состава смеси растворителей.

[Концентрация кислоты в опытах - 0,5 моль/л]

1. Присоединение HJ к АДЭ из растворов KJ и бензойной кислоты в смесях CH_3OH - ДМФ при 40° .
2. То же в присутствии 2,4-динитробензойной кислоты.
3. Присоединение HJ к АДЭ из растворов QJ и бензойной кислоты в смесях ДМФ - пропанол-2 при 40° .
4. То же в присутствии 2,4-динитробензойной кислоты.
5. Присоединение HCNS к АДЭ из растворов KCNS и бензойной или 2,4-динитробензойной кислот в смесях CH_3OH - ДМФ при 20° .
6. Присоединение HCl к АДЭ из растворов QCl и бензойной или 2,4-динитробензойной кислот в смесях ДМФ - пропанол-2 при 50° .

как и в предыдущем случае, скорость присоединения HJ проходит через минимум, который здесь значительно шире [от 3 до 11 моль/л ДМФ]. В случае 2,4-динитробензойной кислоты скорость присоединения практически не зависит от состава среды.

Совершенно другие зависимости наблюдаются для присоединения HCl и HCNS .

Условия и результаты опытов по присоединению HCNS приведены в таблице 3 [на рисунке кривая 5]. При добавках к метанольному раствору ДМФ до 10 моль/л скорость реакции несколько снижается, однако изменения невелики, причем, в этом интервале скорость реакции не зависит ни от концентрации, ни от природы карбоновой кислоты и описывается бимолекулярным кинетическим уравнением [бп. 39-47]. Дальнейшее увеличение концентрации ДМФ приводит к резкому снижению скорости. В результате скорость присоединения HCNS в чистом диметилформамиде примерно в 200 раз ниже, чем в метаноле, и подчиняется тримолекулярному кинетическому уравнению [2].

Скорость присоединения HCl [таблица 4, на рисунке кривая 6] к АДЭ из растворов тетраэтиламмонийхлорида [QCl] и бензойной или 2,4-динитробензойной кислот при увеличении содержания ДМФ в растворе изопропилового спирта монотонно возрастает [примерно в 3 раза] и во всех случаях не зависит от концентрации и природы кислоты, удовлетворительно выражаясь бимолекулярным кинетическим уравнением [1].

Представленные результаты по кинетике нуклеофильного присоединения HCl , HJ и HCNS к АДЭ в смесях спирт-диметилформамид показывают, что для каждого отдельного случая наблюдается особая зависимость скорости реакции от состава растворителя. Это согласуется с предположением о наличии специфических особенностей в механизме присоединения каждой кислоты.

Наблюдаемые зависимости обусловлены специфической сольватацией реагентов молекулами смешанного растворителя; неспецифическая сольватация для этой реакции, повидимому, не имеет существенного значения. Действительно, в смесях метанол-ДМФ диэлектрическая постоянная среды практически

Таблица 3

Кинетика присоединения HCNS
к АДЭ из растворов KCNS и
карбоновой кислоты в смесях
CH₃OH - ДМФ при 20° *

№ оп.	ДМФ моль/л	НСО ₂ H моль/л	$k_2 \cdot 10^3$ л/моль·сек	$k_3 \cdot 10^3$ л ² /моль ² ·сек
39	0	0,05	24	-
40	0	0,10	22	-
41	0	0,10	22	-
42	6,5	0,40	5,8	15
43	6,5	0,20	5,8	34
44	6,5	0,20	5,8	34
45	10	0,40	1,6	4,1
46	10	0,20	1,6	3,8
47	10	0,40	1,6	4,1
48	12	0,50	0,37	0,74
49	12,7	0,40	0,16	0,42
50	12,7	0,20	0,09	0,47
51	12,7	0,20	0,09	0,47
52	12,7	0,10	0,05	0,52

*Опыты 41, 43, 47, 51 и 52 проведе-
ны с 2,4-динитробензойной кисло-
той, остальные - с бензойной.
Концентрации соли в опытах 0,05,
АДЭ - 0,30 моль/л.

Таблица 4

Кинетика присоеди-
нения HCl к АДЭ из рас-
творов QCl и карбоно-
вой кислоты в смесях
ДМФ - пропанол-2
при 50° *

№ оп.	ДМФ моль/л	НСО ₂ H моль/л	$k_2 \cdot 10^3$ л/моль·сек
53	0	0,25	0,092
54	0	0,50	0,090
55	3	0,25	0,12
56	3	0,50	0,12
57	3	0,25	0,11
58	3	0,50	0,13
59	6,5	0,25	0,16
60	6,5	0,50	0,16
61	6,5	0,25	0,16
62	6,5	0,50	0,17
63	10	0,50	0,23
64	10	0,50	0,30
65	12,7	1,00	0,29
66	12,7	1,00	0,25

*Опыты 53-56, 61-63 и
66 проведены с 2,4-
динитробензойной ки-
слотой, остальные -
с бензойной. Концент-
рации QCl - 0,125,
АДЭ - 0,50 моль/л.

не меняется, а диэлектрическая постоянная изопропилового
спирта примерно в 2 раза ниже, чем ДМФ, однако скорость
присоединения HJ в обоих растворителях практически оди-
накова.

При переходе от спирта к ДМФ скорость присоединения должна возрасти на первой нуклеофильной стадии и снижаться на второй электрофильной [схема 3], так как в спиртах анионы мало активны в результате образования Н-комплексов с молекулами растворителя, а в диметилформамиде, сильно сольватирующем катионы [в нашем случае протон], анионы находятся в практически свободном состоянии [6]. Прочность сольватного комплекса аниона возрастает с увеличением кислотности спирта [10], поэтому в пропанол-2 анионы сольватированы слабее, а протон карбоновой кислоты связан более прочно, чем в метаноле. Это приводит к изменению кинетических отношений в реакции присоединения НХ к АДЭ при переходе от метанола к пропанолу-2. Энергия сольватации анионов гидроксильным растворителем возрастает в ряду $\text{CNS}^- < \text{J}^- < \text{Cl}^-$ [11], что в какой-то мере объясняет уменьшение скорости присоединения НХ в этом ряду, а также изменения скорости реакции при переходе от спирта к диметилформамиду. В самом деле, при переходе от спирта к ДМФ скорость присоединения НСl возрастает, НХ — практически не меняется, а НСНС — снижается.

Таким образом, изменение сольволитических свойств среды влияет на соотношение скоростей на первой и второй стадиях присоединения и обуславливает бимолекулярную $/k_1 < k_2/$ или тримолекулярную $/k_1 > k_2/$ зависимость скорости реакции [схема 3].

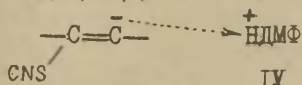
Интерпретация сольволитических эффектов смешанного растворителя требует более детального рассмотрения механизма взаимодействия, а также индивидуального подхода к механизму реакции каждой кислоты.

Нуклеофильное присоединение НСНС к АДЭ в диметилформамиде и спиртах происходит, по видимому, через промежуточное образование карбаниона [III]



Действительно, без добавок кислоты в среде ДМФ идет полимеризация ненасыщенного соединения [12]. Добавки карбоно-

вой кислоты приводят к присоединению HCNS, скорость которого выражается тримолекулярным кинетическим уравнением /2/. Образовавшийся карбанион /III/ в лимитирующей стадии взаимодействует с протоном, сольватированным молекулой диметилформамида /IV/.



Поэтому добавки спирта к раствору ДМФ сильно повышают скорость реакции, так как увеличивают концентрацию протонодонора в растворе. В результате в чистом спирте и его смесях с ДМФ скорость присоединения лимитируется первой стадией реакции и поэтому не зависит от концентрации и природы карбоновой кислоты.

При нуклеофильном присоединении HJ к АДЭ скорости на нуклеофильной и электрофильной стадиях реакции, повидимому, близки друг к другу. Действительно, уже при переходе от метанола к пропанолу-2 происходит изменение соотношения скоростей присоединения на этих стадиях. На первой стадии реакции присоединения HJ происходит образование π -комплекса /I/, в котором тройная связь ненасыщенного соединения приобретает сродство к протонодонору, причем как и в случае HCNS в качестве протонодонора выступают как молекулы спирта, так и карбоновой кислоты. Под действием йод-аниона на тройную связь АДЭ не происходит промежуточного образования карбаниона, разрыв тройной связи происходит в тримолекулярном донорно-акцепторном взаимодействии /II/. Поэтому в спирте можно ожидать следующей зависимости скорости реакции присоединения HJ от концентрации реагентов

$$v = k_3 [\text{АДЭ}] [\text{MeX}] [\text{RCO}_2\text{H}] + k_3 [\text{АДЭ}] [\text{MeX}] [\text{ROH}] \quad /5/$$

Однако, так как спирт в растворе находится в избытке и протон присоединяется главным образом из молекул спирта,

скорость присоединения HJ описывается бимолекулярным кинетическим уравнением /I/, хотя присоединение протона из молекул карбоновой кислоты также имеет значение. Действительно, в некоторых случаях, где скорость нуклеофильного

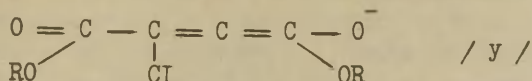
присоединения HJ не зависит от концентрации кислоты, она зависит от ее природы [13]. Подобный эффект наблюдается также при добавках к спиртовому раствору ДМФ до 5 моль/л [рис. кривые 1 и 2]. При увеличении содержания ДМФ в растворе возрастает значение карбоновой кислоты и уже при молярном отношении $CH_3OH:DMF = 1$ протон присоединяется в одинаковой мере как из молекул спирта, так и кислоты. Поэтому скорость реакции в этом случае подчиняется кинетическому уравнению /4/, которое при избытке спирта в растворе равнозначно уравнению /5/. Дальнейшее увеличение концентрации ДМФ приводит к тому, что протон присоединяется только из молекул карбоновой кислоты, и общая скорость реакции описывается тримолекулярным кинетическим уравнением /2/.

Снижение скорости присоединения HJ в ДМФ при добавках CH_3OH говорит о том, что в этом случае не происходит промежуточного образования карбаниона, как это предполагается при присоединении $HCNS$. Присоединение HJ происходит в тримолекулярном донорно-акцепторном взаимодействии /II/. Эффект спирта сводится к сольватации йод-аниона.

В менее кислом изопропиловом спирте присоединение протона происходит практически полностью из молекул кислоты, поэтому скорость реакции подчиняется тримолекулярному кинетическому уравнению /2/.

При нуклеофильном присоединении HCl к АДЭ скорость присоединения на первой стадии реакции значительно ниже, чем на второй. Поэтому как в спирте, так и в ДМФ и их смесях скорость реакции не зависит от концентрации и природы карбоновой кислоты и описывается бимолекулярным кинетическим уравнением /I/. Так как в спирте хлор-анион более слабый нуклеофил, чем J^- или CNS^- , то естественно предположить, что на первой стадии реакции образуется настолько слабый π -комплекс, что тройная связь в нем не приобретает сродства к протону [действительно, нуклеофильное присоединение HCl во всех изученных случаях всегда протекает бимолекулярно [4]], поэтому происходит перегруппировка этого комплекса в более активный σ -комплекс /V/ путем дальнейшего

переноса электрона на тройную связь ненасыщенного соединения.



Образование этого комплекса лимитирует общую скорость реакции, а присоединение протона происходит в последующей быстрой стадии. Снижение скорости реакции при добавках спирта к раствору ДМФ обусловлено сольватацией хлор-аниона молекулами добавки.

Известно, что реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения, инициируемого анионами, в среде биполярных апротонных растворителей протекают в сотни тысяч и даже миллионы раз быстрее, чем в спиртах [11, 14]. Б. Чубар предполагает, что подобные эффекты должны наблюдаться и для реакций нуклеофильного присоединения [15]. Однако наши данные показывают, что при нуклеофильном присоединении к ацетиленам такие эффекты отсутствуют. Действительно, скорость нуклеофильного присоединения HCNS к АДЭ в метаноле примерно в 200 раз выше, чем в ДМФ. Скорость присоединения HJ в спиртах и ДМФ практически одинакова и только в случае HCl скорость реакции в ДМФ примерно в 3 раза выше, чем в спирте. Однако при присоединении HCl к дихлордиэтиловому эфиру ацетилендикарбоновой кислоты скорость реакции опять не зависит от природы растворителя [4].

Следует отметить, что в случае HJ и HCNS при переходе от спирта к ДМФ происходит изменение кинетических отношений — в диметилформамиде скорость присоединения этих кислот лимитирована электрофильной стадией реакции. Поэтому случаи с HJ и HCNS на первый взгляд кажутся мало пригодными для выводов о влиянии среды на нуклеофильное присоединение. Однако, если учесть, что при переходе к ДМФ скорость нуклеофильного присоединения хлор-иона, образующего со спиртом более прочные сольваты, чем другие, использованные нами анионы, возрастает только в 3 раза, то понятно, что на нуклеофильной стадии присоединения HJ и HCNS этот эффект будет еще менее значительным.

Таким образом, скорость нуклеофильного присоединения галогеноводородных кислот и HCNS по месту тройной связи мало зависит от специфических сольволитических эффектов. Объяснение различий сольволитических эффектов среды в нуклеофильных реакциях замещения и присоединения следует искать в отличии их механизмов.

Действительно, реакция бимолекулярного нуклеофильного замещения характеризуется процессом непрерывного образования линейного переходного состояния, сопровождающегося десольватацией аниона, тогда как при присоединении на первой стадии реакции образуется π -комплекс, т.е. происходит как бы пересольватация аниона. Поэтому эффект специфической сольватации при присоединении должен зависеть от соотношения энергий сольватации аниона и образования π -комплекса. При увеличении энергии образования π -комплекса [например, при присоединении к соединению с более электрофильной тройной связью] эффект специфической сольватации должен снижаться. В самом деле, скорость нуклеофильного присоединения HCl к дихлордиэтиловому эфиру ацетилендикарбоновой кислоты в спирте и ДМФ практически одна и та же [4].

Такое объяснение согласуется с тем, что при бимолекулярном нуклеофильном замещении у ненасыщенного атома углерода, где также имеет значение промежуточное образование комплексных соединений, эффекты специфической сольватации сказываются значительно меньше, чем в реакции нуклеофильного замещения у насыщенного углеродного атома [15].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.Е.Шилов, Е.А.Шилов, Укр.хим.ж., 20, 39 /1954/;
В.Г.Острове́рхов, Е.А.Шилов, Укр.хим.ж., 22, 590,
743 /1956/.
2. Г.Ф.Дворко, Е.А.Шилов, Укр.хим.ж., 29, 73, 165
/1963/; 28, 1073 /1962/.
3. Г.Ф.Дворко, Т.П.Травчук, Укр.хим.ж., в печати.
4. Г.Ф.Дворко, Т.П.Травчук, ДАН УССР, № 12, /1968/
5. Г.Ф.Дворко, Укр.хим.ж., 29, 1188 /1963/.
6. B.W.Clare, D.Cook, E.C.F.Ko, Y.C.Mac, A.J.Parker,
J.Am.Chem.Soc., 88, 1911/1966/; E.A.S.Cavell, J.A.Speed,
J.Chem.Soc., 1960, 1453; 1961, 226.
7. Е.И.Гринблат, В.Я.Козаков, Изв.высших уч.заведений,
601 /1962/.
8. Г.Ф.Дворко, Д.Ф.Миронова, Укр.хим.ж., 31, 195/1965/
9. Г.Ф.Дворко, Д.Ф.Миронова, Укр.хим.ж., 31, 1289/1965/
10. A.K.Chandra, A.B.Sannigrahi, J.Phys. Chem.
69, 2494 /1965/; R.E.Weston Jr., S.Ehrenson, K.Heinzinger,
J.Am.Chem. Soc., 89, 481 /1967/.
11. A.J.Parker, Quart. Rev., 16, 163 /1962/.
12. Т.Ф.Карпенко, Диссертация, Киев, 1968.
13. Г.Ф.Дворко, Т.Ф.Карпенко, Д.Ф.Миронова, Е.А.Шилов,
Укр.хим.ж., 31, 1177 /1965/.
14. A.J.Parker, J.Chem.Soc., 1961, 1328; D.J.Kram, Chem.
Engng., 41, 92 /1963/.
15. Б.Чубар, Усп.хим., 34, 1225 /1965/.

УДК 541.127 : 542.955

Solvolytic Effects and Mechanism
of Nucleophilic Addition of HCl, HJ and HCNS
to the Triple Carbon Bond

G.F.Dvorko, T.P.Travchok

Institute of Organic Chemistry
Ukr. SSR Academy of Sciences, Kiev

Received July 12, 1968

S U M M A R Y

The kinetics of nucleophilic addition of HCl, HJ and HCNS to the diethyl ester of acetylenedicarboxic acid from solutions of salts and carbonic acids in DMF-alcohol (methanol, propanol-2) mixtures has been investigated.

If alcohol is gradually replaced by DMF the rate of the addition of HCl is increasing steadily but the rate for HCNS is decreasing and in the case of HJ the rate is reaching the minimum that corresponds to the equimolecularity of the medium composition.

The rate of the addition of HJ in alcohol or DMF is practically not altered by the change of the medium composition and does not depend on the nature of the carbonic acid. But in the mixed solvent the reaction rate in the presence of 2,4-dinitrobenzoic acid is always higher than that in the presence of benzoic acid (Fig.).

The analysis of reaction kinetics and solvolytic effects of the medium leads to the suggestion that the addition of HX is taking place by means of intermediate carbanion in the case of HCNS, π -complex and σ -complex in the cases of HJ and HCl - addition respectively.

As a contrast to the similar nucleophilic substitution reaction the rate of bimolecular nucleophilic addition initiated by anion weakly depends on the conditions of the solvation of the anion in accordance with the nature of the intermediate complexes between the reagents.

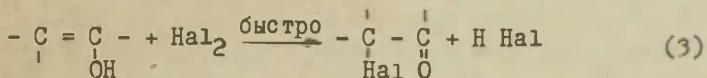
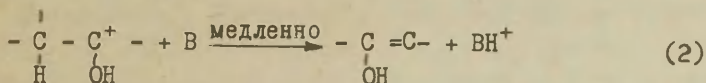
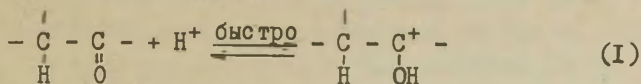
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ БРОМИРОВАНИЯ ДИЭТИЛКЕТОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура, М.Э.-Э. Тамме, В.А. Пальм

Тартуский государственный университет
лаборатория химической кинетики и катализа
г. Тарту, Эст. ССР.

Поступило 3 октября 1968 г.

Реакция галогенирования кетонов подвергалась разностороннему изучению многими авторами ¹⁻⁸. Согласно общепринятой точке зрения лимитирующей стадией этой реакции в кислой среде является енолизация кетона:



Показано ^{9,10,11,12}, что кетоны образуют в водных растворах минеральных кислот комплексы с гидратированными протонами ($\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot \text{nH}_2\text{O}$). В связи с этими встал вопрос, какая из протонизованных форм кетона SH^+ или $\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot \text{nH}_2\text{O}$ участвует в медленной стадии реакции енолизации кетона. Предложены две гипотезы относительно механизма реакции енолизации кетонов:

1) В лимитирующей стадии реакции участвуют все протонизованные формы кетона, т.е. как SH^+ так и $\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot \text{nH}_2\text{O}$ ⁹⁻¹². Каждый из этих форм кетона реагирует со всеми основаниями, имеющимися в растворе, со специфической ему скоростью. Кроме того, возможно также мономолекулярное превращение $\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot \text{nH}_2\text{O}$ формы кетона в енол т.е. в качестве основания в медленной стадии реакции могут выступать молекулы воды,

входящие в состав комплекса $S...H^+nH_2O$ ¹⁰⁻¹².

2) В лимитирующей стадии реакции участвует только SH^+ форма кетона ¹³ т.е. частицы, где избыточный протон связан с молекулой кетона ковалентной связью. Эта гипотеза отличается от вышеупомянутой схемы (1) (2) (3) только тем, что при вычислении относительной концентрации SH^+ формы ($[SH^+]/[S]_0$, где $[S]_0$, суммарная концентрация кетона), должны быть приняты во внимание все равновесия с участием комплексов типа $S...H^+nH_2O$.

Если реакция протекает согласно (1) (2) (3), то единственным продуктом реакции должен быть α -бромдиэтилкетон. Качественный газо-хроматографический анализ продуктов реакции бромирования диэтилкетона в растворе H_2SO_4 показал, что единственным продуктом бромирования действительно является α -бромдиэтилкетон.

Кроме того, наблюдаемая скорость реакции не должна зависеть от природы взятого галогена. В связи с этим была также изучена кинетика йодирования диэтилкетона в интервале значений H_0 , где для реакции бромирования диэтилкетона существует линейная зависимость между $lg k_I$ и H_0 . Оказалось, что в случае реакции йодирования диэтилкетона также существует линейная зависимость $lg k_I$ от H_0 (см. рис. I). Прямые в этих координатах для йодирования и бромирования совпадают с вероятностью $P = 0,6$. На рис. I представлены полученные в этой работе значения $lg k_I$ для енолизации диэтилкетона в зависимости от функции кислотности H_0 ¹⁴. Шкала значений H_0 используется исключительно в силу традиции, имея при этом в виду, что она не является однозначной мерой активности протонов в данной среде ^{15,16}. В принципе вместо H_0 могла бы быть использована любая другая функция кислотности, плавно переходящая в шкалу pH при низких концентрациях кислоты.

В области $+1,5 \geq H_0 \geq -0,5$ наблюдается линейная зависимость $lg k_I$ от H_0 ¹⁴ с наклоном $-0,86$. При значениях $-0,5 \geq H_0 \geq -3,0$ наклон зависимости $lg k_I$ от H_0 уменьшается и в промежутке $-3,0 \geq H_0 \geq -5,6$ наблюдаемая мономолекулярная константа скорости реакции k_I практически

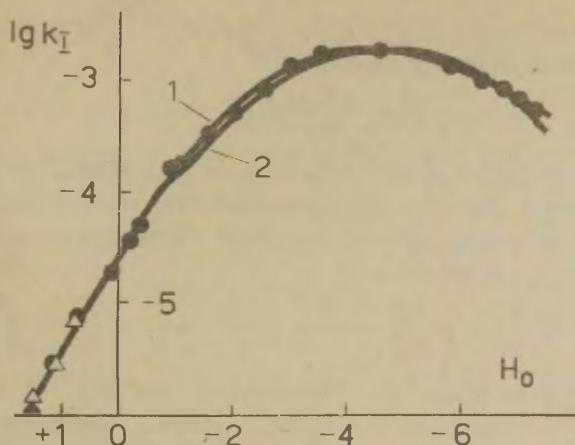
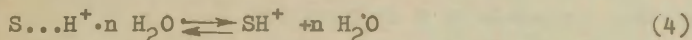


Рис. I. Зависимость $\lg k_I$ от H_0 ¹⁴ для реакции енолизации диэтилкетона в водных растворах H_2SO_4 при 25°C.

- - экспериментальные данные бромирования
- Δ - экспериментальные данные йодирования
- 1 - кривая, соединяющая экспериментальные точки бромирования
- 2 - кривая, вычисленная по (23).

не зависят от изменения состава и свойств среды. При росте концентрации серной кислоты выше 70% ($H_0 \leq -5,6$) наблюдается уменьшение значений k_I .

Равновесная протонизация диэтилкетона (S) в системе вода-серная кислота описывается уравнением¹⁷



По ультрафиолетовым спектрам поглощения диэтилкетона определено положение равновесия (4) в 72,6-85,7% H_2SO_4 ¹⁷.

В первом приближении экспериментальные данные о протонизации диэтилкетона могут быть интерпретированы, принимая $n=1$ и

$$K_{h(1)} = \frac{[S \dots H^+ \cdot 1 H_2O]}{[SH^+] a_{H_2O}} = 162 \quad (5)$$

В области 72,6 - 85,7% H_2SO_4 имеются ¹⁷ прямые экспериментальные значения величины

$$I = \frac{[\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}]}{[\text{SH}^+]} \quad (5)$$

Поэтому целесообразно пользоваться при обработке полученных в настоящей работе данных непосредственно величиной отношения концентрации $[\text{SH}^+]$ к суммарной стехиометрической концентрации $[\text{S}]$. диэтилкетона:

$$\frac{[\text{SH}^+]}{[\text{S}]_0} = \frac{1}{1 + I} \quad (6)$$

Если по аналогии с енолизацией ацетона ⁴ и других кетонов ¹⁸, предположить, что при больших концентрациях серной кислоты (то есть при низкой активности воды) наблюдаемая скорость реакции обеспечивается взаимодействием между SH^+ формой и водой или бисульфатным ионом, то для наблюдаемой константы k_I первого порядка следует искать зависимость в виде

$$k_I = \frac{[\text{SH}^+]}{[\text{S}]_0} (k_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{HSO}_4^-} [\text{HSO}_4^-]) \quad (7)$$

где $k_{\text{H}_2\text{O}}$ и $k_{\text{HSO}_4^-}$ соответствующие истинные бимолекулярные константы скорости. С учетом (6), зависимость (7) может быть переписано в виде:

$$\frac{k_I (1 + I)}{[\text{HSO}_4^-]} = k_{\text{HSO}_4^-} + k_{\text{H}_2\text{O}} \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{HSO}_4^-]} \quad (8)$$

Если (7) или (8) соблюдается, то должна существовать линейная зависимость в координатах

$$\frac{k_I (1 + I)}{[\text{HSO}_4^-]} \quad \text{и} \quad \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{HSO}_4^-]}$$

как видно из рис. 2, такой линейной зависимости не наблюдается в области 72,7 - 80,0% H_2SO_4 . Поэтому следует допустить, что в указанном промежутке концентрации H_2SO_4 наблюдаемая скорость реакции может быть выражено суммой скоростей параллельных реакций между SH^+ формой кетона и агрегатами, состоящими из разного количества молекул воды:

$$\frac{[S]_0}{[SH^+]} \cdot k_I = \sum_{i=0}^{i=z} k_i a_{H_2O}^i \quad (10)$$

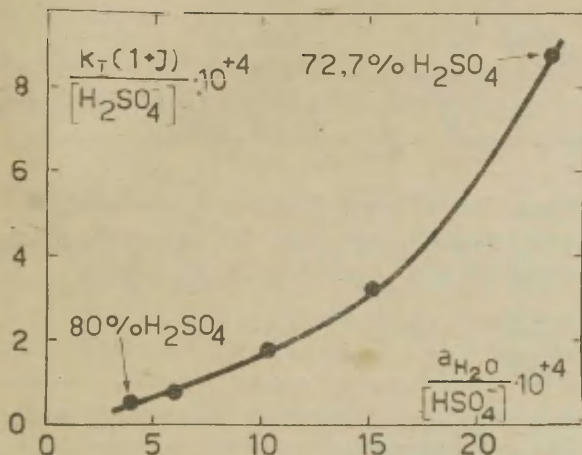


Рис. 2. Зависимость между $\frac{k_I(1+J)}{[HSO_4^-]}$ и $\frac{a_{H_2O}}{[HSO_4^-]}$ /см. (9)/ для реакции енолизации диэтилкетона в водных растворах серной кислоты при 25°C.

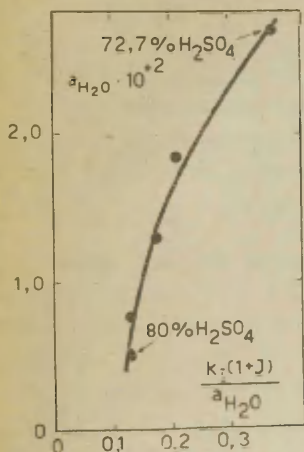


Рис. 3.
Зависимость $\frac{k_I(1+J)}{a_{H_2O}}$ от a_{H_2O} /см. (II) / для реакции енолизации диэтилкетона в водных растворах серной кислоты при 25°C.

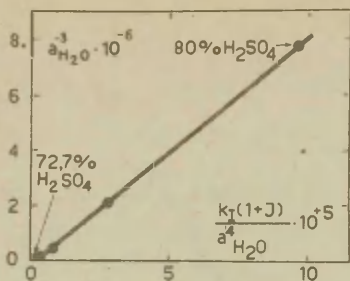


Рис. 4.

Зависимость $\frac{k_I (1 + I)}{a_{H_2O}^4}$ от $a_{H_2O}^{-3}$ /см. (II) и (I2)/ для реакции енолизации диэтилкетона в водных растворах серной кислоты при 25°C.

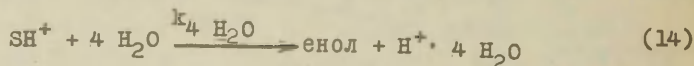
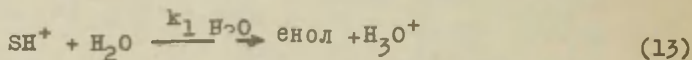
Нами рассмотрены все возможные варианты при которых $0 \leq i \leq 5$, но считая существенными лишь один или два члена суммы (IO). Для этого уравнение (IO) было переписано в виде

$$\frac{(1 + I)}{a_{H_2O}^i} k_I = k_{iH_2O} + k_{jH_2O} \cdot a_{H_2O}^{j-1} \quad (11)$$

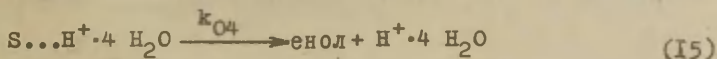
где $0 \leq i \leq 5$, $0 \leq j \leq 5$ и значения I взяты из работы I7. Уравнение (II) представляет собой уравнение прямой в координатах $(1 + I) k_I \cdot a_{H_2O}^{-1}$ и $a_{H_2O}^{j-1}$. На рисунках 3 и 4 приведены некоторые функции $(1 + I) \cdot k_I a_{H_2O}^{-1} = \psi(a_{H_2O}^{j-1})$. Из всех рассмотренных нами по этой методике выражений лучше остальных согласуется с экспериментом уравнение:

$$(1 + I) k_I = k_{1H_2O} \cdot a_{H_2O} + k_{4H_2O} \cdot a_{H_2O}^4 \quad (12)$$

т. е. наблюдается линейная зависимость в координатах $(1 + I) k_I \cdot a_{H_2O}^4$ и $a_{H_2O}^{-3}$, а также $(1 + I) k_I \cdot a_{H_2O}^{-1}$ и $a_{H_2O}^3$. При этом получено $k_{H_2O} = 0,12$ и $k_{4H_2O} = 1,35 \cdot 10^{+4}$. Исходя из (I2) лимитирующую стадию изучаемой реакции можно представить схемой



Относительно реакции (I4) следует отметить, что истинно пентамолекулярная реакция не реальна. Бимолекулярную реакцию между SH^+ формой кетона и агрегатом $(\text{H}_2\text{O})_4$ трудно считать приемлимой интерпретацией для (I4) из-за очень малой вероятности существования в 72,7 - 80,0% H_2SO_4 агрегатов, состоящих из четырех непротонизованных молекул воды. Поэтому можно допустить, что вместо (I4) фактически мы имеем дело с мономолекулярным превращением комплексов



что формально не отличимо от реакции (I4) I9.

Теперь можно попытаться интерпретировать зависимость k_I от состава среды во всем исследованном интервале концентрации серной кислоты (0,19 - 80,0% по весу). Для этого допустим, что наблюдаемая скорость реакции описывается в указанном интервале концентрации серной кислоты исключительно схемой (I3), (I4) со значениями $k_{1\text{H}_2\text{O}} = 0,12$ и $k_4 \text{H}_2\text{O} = 1,35 \cdot 10^{+4}$ (имея при этом в виду, что физическое содержание (I4) дается уравнением (I5)). Тогда легко вычислить отношение

$$\frac{[\text{S}]_0}{[\text{SH}^+]} = \frac{0,12 a_{\text{H}_2\text{O}} + 1,35 \cdot 10^{+4} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4}{k_I} \quad (\text{I6})$$

в растворах, содержащих 0,19 + 80,0% H_2SO_4 .

При интерпретации зависимости значений $[\text{S}]_0/[\text{SH}^+]$ (I6) от состава среды следует учесть, что значение константы комплексообразования диэтилкетона²⁰

$$K_\beta = \frac{n_0 \cdot [\text{S} \cdot \text{sH}_2\text{O}]}{[\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}]} = \sim 1,3 \quad (\text{I7})$$

не может относиться к комплексам $\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ поскольку в таком случае наблюдалось бы прекращение роста значений k_I в области $0,5 \geq n_0 \geq -1,5$, (см. рис. I). Следовательно, в разбавленных растворах H_2SO_4 преобладают комплексы $\text{S} \dots \text{H}^+ n\text{H}_2\text{O}$ с $n \geq 5$. Допуская, что в первом приближении мы можем ограничиться только с одним значением $n = n' \geq 5$, выражение (I6) может быть переписано в виде:

$$\frac{[S]}{[SH^+]} = \frac{K_{as}}{h_0} + K_{h(n')} a_{H_2O}^{n'} + K_{h(4)} a_{H_2O}^4 + K_{h(1)} a_{H_2O} + 1 \quad (18)$$

где K_{as} - константа основности диэтилкетона; $K_{h(1)}$, $K_{h(4)}$ и $K_{h(n')}$ - константы дегидратации комплексов $S \cdots H^+ n H_2O$ со значениями n соответственно 1, 4, $n' \geq 5$ (5). Принимая, что в растворах, содержащих более 20% H_2SO_4 , вкладом $S \cdots SH_2O$ формы в стехиометрическую концентрацию диэтилкетона $[S]$, можно пренебречь, мы имеем, комбинируя (18), (16) и (5):

$$W = \frac{0,12 a_{H_2O}^{-3} + 1,35 \cdot 10^{-4}}{K_I} - a_{H_2O}^{-4} - 162 a_{H_2O}^{-3} = K_{h(4)} + K_{h(n')} a_{H_2O}^{n'-4} \quad (19)$$

Уравнение (19) представляет собой уравнение прямой в координатах W , $a_{H_2O}^{n'-4}$ и позволяет графическим методом определить значения $K_{h(4)}$ и $K_{h(n')}$, задаваясь различными численными значениями для n' . В качестве последних испытывались величины 5; 6; 7 и 8. Из них только в случае $n'=8$ зависимость (19) между $a_{H_2O}^{n'-4}$ и W , является линейной (см. рис. 5). Следовательно: $n'=8$, $K_{h(4)} = 7,0 \cdot 10^{-6}$ и $K_{h(8)} = 8,44 \cdot 10^{-7}$.

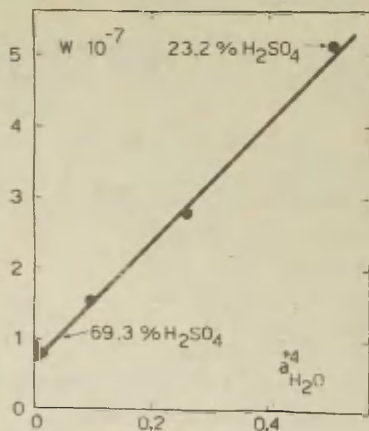


Рис. 5.

Зависимость величины W (19) от $a_{H_2O}^{n'-4}$ для реакции енолизации диэтилкетона в водных растворах серной кислоты при 25°C.

Рассматривая зависимость значений $\frac{[S]}{[SH^+]}$ (16) от состава среды в растворах, содержащих менее 20% H_2SO_4 , нетрудно определить величину константы основности диэтилкетона K_{as} ; для этого комбинируем (16) и (18).

$$1 \quad K_{as} = h_0 \left(\frac{0,12 a_{H_2O} + 1,35 \cdot 10^{+4} a_{H_2O}^4}{K_I} - 8,44 \cdot 10^{+7} a_{H_2O}^8 + 7,0 \cdot 10^{+6} \cdot a_{H_2O}^4 + 162 a_{H_2O} + 1 \right) \quad (20)$$

В области 0,19 ÷ 7,14% H_2SO_4 уравнение (20) дает среднее значение $K_{as} = 3,4 \cdot 10^{+8}$. Используя эту величину, можно вычислить значение константы образования комплексов

$$S...H^+ \cdot 8H_2O \quad K_{\beta S}: \\ K_{\beta S} = \frac{K_{h(8)}}{K_{as}} = \frac{8,44 \cdot 10^{+7}}{3,4 \cdot 10^{+8}} = 0,25 \quad (21)$$

что около 5 раз меньше, чем можно было бы ожидать²⁰. Необходимо также проверить приемлимость значения $K_{h(4)} = 7,0 \cdot 10^{+6}$. Для этого вычисляем влияние комплексов $S...H^+ \cdot 4H_2O$ на образование протонизованной формы $[SH^+]$ диэтилкетона в 72,6 ÷ 85,7% H_2SO_4 :

$$1 = \frac{[S...H^+ \cdot 1H_2O] + [S...H^+ \cdot 4H_2O]}{[SH^+]} = 162 a_{H_2O} + 7,0 \cdot 10^{+6} a_{H_2O}^4 \quad (22)$$

Таблица I

Вычисление по (22) и экспериментальные значения I (22)

Вес % H_2SO_4	$162 a_{H_2O}$	$7,0 \cdot 10^{+6} a_{H_2O}^4$	I по (22)	I ¹⁷ экспер.
72,7	4,37	3,71	8,08	9,1
75,0	3,00	0,82	3,82	3,72
76,5	2,11	0,20	2,31	2,32
78,5	1,26	0,025	1,285	1,32
80,0	0,831	0,005	0,836	0,864

Из табл. I видно, что значение $K_{h(4)}$ хорошо удовлетворяет независимые спектрофотометрические данные о зависимости I от концентрации H_2SO_4 ¹⁷. Следовательно, теперь можно попытаться вычислить зависимость значений K_I от состава

среды, используя найденные выше значения констант:

$$K_I = \frac{K_{H_2O} a_{H_2O} + K_{4H_2O} a_{H_2O}^4}{\frac{K_{a_8}}{h_0} + K_{h(8)} a_{H_2O}^8 + K_{h(4)} a_{H_2O}^4 + K_{h(1)} a_{H_2O} + 1} \quad (23)$$

где $K_{H_2O} = 0,12$; $K_{4H_2O} = 1,35 \cdot 10^{+4}$; $K_{a_8} = 3,4 \cdot 10^{+8}$;

$K_{h(8)} = 8,44 \cdot 10^{+7}$; $K_{h(4)} = 7,0 \cdot 10^{+6}$; $K_{h(1)} = 162$.

Вычисленные по (23) значения K_I достаточно близки к соответствующим экспериментальным значениям K_I во всем рассмотренном диапазоне концентрации H_2SO_4 (0,19 ÷ 80,0% - см. рис. I). Это означает, что вышеизложенная точка зрения позволяет интерпретировать наблюдаемую зависимость значений K_I реакции енолизации диэтилкетона от состава среды в промежутке 0,19 - 80,0% H_2SO_4 .

Следует также отметить, что при концентрациях H_2SO_4 I ÷ 32% наблюдается более-менее линейная зависимость в координатах $K_I a_{H_2O}^z$ и $K_I a_{H_2O}^z h_1^{-1}$, где $2 \leq z \leq 4$ и в качестве кислотности среды h_1 может быть использована как h_A^{21} так и h_0^{14} . Кроме того в случае $z = 4$ можно принять также $h_1 = h_R$,^{22,23}. Указанная зависимость между $K_I a_{H_2O}^z$ и $K_I a_{H_2O}^z h_1^{-1}$ может быть интерпретирована как указание на соблюдение в этом промежутке соотношения

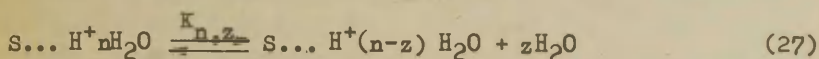
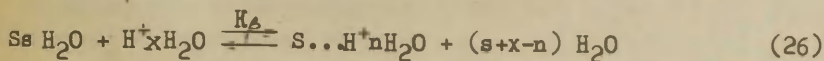
$$K_I = \frac{k_0}{a_{H_2O}^z} \cdot \frac{h_1}{(h_1 + K_\beta)} \quad (24)$$

которое можно переписать в виде

$$K_I a_{H_2O}^z = k_0 - K_\beta \frac{K_I a_{H_2O}^z}{h_1} \quad (25)$$

Соблюдение соотношения (24) указывает на то, что один из реагентов, участвующих в лимитирующем акте, должен для приобретения способности к реакции предварительно потерять

з молекул воды, причем концентрация дегидратированных таким образом частиц остается во всем рассмотренном промежутке (I - 32% H_2SO_4) достаточно малой. Кроме того, имеет место предварительная протонизация реагента с константой равновесия K_β (17). Все это может быть выражено схемой:



В зависимости от выбора шкалы кислотности среды h_1 и числа уходящих молекул воды z величина K_β лежит в пределах $2,6 \leq K_\beta \leq 13,3$. Это является диапазоном, характерным для констант квазиосновности (K_β) оксониевых оснований²². Схеме (26), (27), (28) соответствует следующее выражение

для k_I

$$k_I = \frac{k_{n-z}}{K_\beta \cdot K_{n,z} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^z \cdot h_1^{-1} + K_{n,z} a_{\text{H}_2\text{O}}^z + 1} \quad (29)$$

где

$$K_{n,z} = \frac{[s\ldots\text{H}^+\text{nH}_2\text{O}]}{[s\ldots\text{H}^+(n-z)\text{H}_2\text{O}] a_{\text{H}_2\text{O}}^z} \quad (30)$$

и k_{n-z} равно истинной мономолекулярной константе скорости для частиц $s\ldots\text{H}^+(n-z)\text{H}_2\text{O}$ (28). Выражение (29) может быть представлено в виде

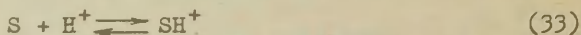
$$k_I a_{\text{H}_2\text{O}}^z = \frac{k_{n-z} - k_I}{K_{n,z}} - K_\beta \frac{k_I a_{\text{H}_2\text{O}}^z}{h_0} \quad (31)$$

которое при условии $k_0 = \frac{k_{n-z}}{K_{n,z}}$ и $k_I \ll k_{n-z}$ сводится к (25). С другой стороны, уравнение (29) можно переписать в виде

$$k_I = \frac{k_{n-z} \cdot K_{h(n-z)} a_{H_2O}^{n-z}}{\frac{K_{a_s}}{h_i} + K_{h(n)} a_{H_2O}^n + K_{h(n-z)} a_{H_2O}^{n-z}} \quad (32)$$

где $K_{h(n)}$ и $K_{h(n-z)}$ — константы дегидратации комплексов $S \dots H^+ n H_2O$ и $S \dots H^+(n-z) H_2O$ соответственно, K_{a_s} — константа основности основания S . Нетрудно убедиться, что в промежутке I — 32% H_2SO_4 уравнение (23) в первом приближении сводится к выражению (32) если только принять, что в (32) $n = 8$, $z = 4$, $h_i = h_0$ и $k_{4H_2O} = k_{n-z} \cdot K_{h(n-z)}$. В свете вышесказанного правомерность этих допущений не вызывает возражений. Таким образом показано, что уравнение (23), выведенное на основе экстраполяции зависимости (I6) в область невысоких концентраций H_2SO_4 не противоречит существующим там функциональным зависимостям между k_I , a_{H_2O} и h_i .

Другим, альтернативным путем интерпретации зависимости значений k_I от состава среды является допущение, что образование SH^+ формы диэтилкетона в водной серной кислоте описывается в первом приближении классической схемой Бренстеда:



С этой точки зрения вытекает, что приведенные в работе I7 значения индикаторного отношения диэтилкетона I относятся к величине $[S]/[SH^+]$ хотя и протонизация диэтилкетона, повидимому, не описывается функцией кислотности Гамметта H_0 (так как $\frac{d \lg I}{dH_0} = 0,86$ I7). Соотношение (I6) может быть теперь переписано в виде

$$\frac{[S]_0}{[SH^+]} = 1 + \frac{K_{a_s}}{h_s} = \frac{0,12 a_{H_2O} + 1,35 \cdot 10^{+4} a_{H_2O}^4}{k_I} \quad (34)$$

откуда соответствующая функция кислотности

$$H_s = -\lg h_s = -\lg \frac{K_{a_s} \cdot k_I}{0,12 a_{H_2O} + 1,35 \cdot 10^{+4} a_{H_2O}^4 - k_I} \quad (35)$$

Численное значение входящей в (35) константы основности диэтилкетона $K_{aB} = 4,0 \cdot 10^{-8}$ определялось путем приравнения в разбавленных растворах кислоты (до 1% H_2SO_4) $H_s = pH$. Используя это значение K_{aB} вычислялась функция кислотности H_s , описывающая протонизацию диэтилкетона при условии, что соотношение (34) может быть экстраполировано до разбавленных растворов серной кислоты. (0,19% H_2SO_4). На рис. 6 показана H_s на фоне некоторых других функций кислотности. Из рис. 6 видно, что H_s не совпадает ни с одной из

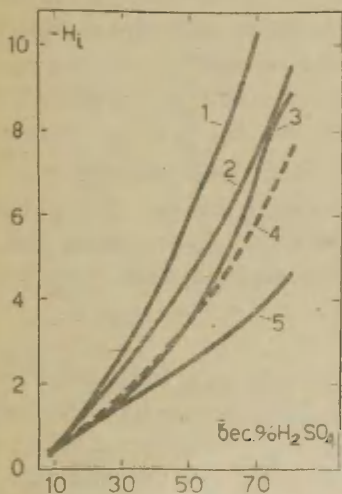


Рис. 6.

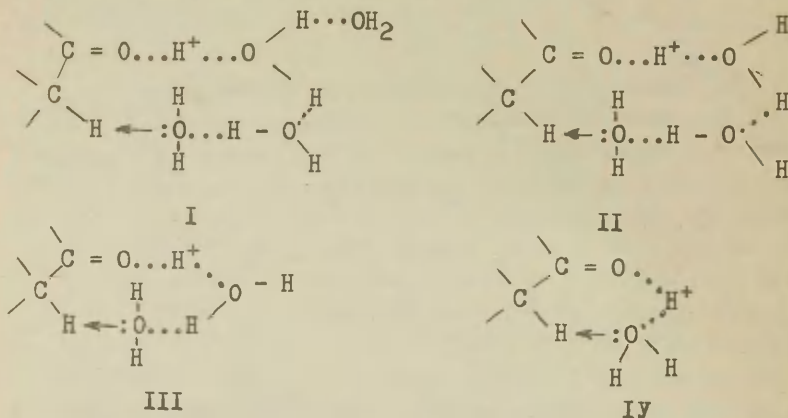
Функции кислотности для водных растворов серной кислоты (25°C): 1 - $H_s^{22,23}$, 2 - H_s^{24} , 3 - рассчитано для диэтилкетона по уравнению (35), 4 - H_0^{14} , 5 - H_A^{21} .

известных до сих пор функции кислотности (хотя и следовало бы ожидать, что $H_s \sim H_A$ поскольку как диэтилкетон так и амиды протонизируются по атому кислорода карбонильной группы). Следовательно, мы не видим аргументов, говорящих в пользу классической точки зрения.

Рассмотрим теперь выводы, вытекающие из уравнения (23) относительно двух гипотез о механизме реакции, приведенных в начале этой статьи. Легко заметить, что уравнение (23) невозможно интерпретировать, если исходить из второй приведенной гипотезы. Если обратная величина знаменателя равна отношению $\frac{[SH^+]}{[S]}$, а слагаемое $k_{H_2O} \cdot a_{H_2O}$ в числителе со-

ответствуют реакции SH^+ с молекулой воды, то слагаемое $\text{K}_4\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}\text{H}_2\text{O}^4$ должна бы согласно этой гипотезе соответствовать реакции SH^+ либо с четырьмя молекулами воды, что вообще невероятно (пентамолекулярный! процесс), либо с ассоциатом, состоящим из четырех молекул воды. При этом ассоциаты, состоящие из двух, трех и пяти молекул воды, должны считаться нереакционноспособными, а концентрация ассоциатов $(\text{H}_2\text{O})_4$ должна оставаться во всем диапазоне изменения активности воды малой по сравнению с концентрацией неассоциированных молекул H_2O . Все эти предположения достаточно маловероятны для того, чтобы можно было принять такую интерпретацию.

С точки зрения первой гипотезы интерпретация знаменателя и первого слагаемого числителя (23) не изменяется по сравнению с приведенной. Слагаемое же $\text{K}_4\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}\text{H}_2\text{O}^4$ должно быть связано с мономолекулярной енолизацией комплекса $\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot \text{nH}_2\text{O}$ $\text{n}=4$, причем аналогичными реакциями комплексов с другими значениями n можно пренебречь. Если попытаться связать особую реакционную способность комплекса с $\text{n} = 4$ с предполагаемым строением I:



то можно понять повышенную реакционную способность этого комплекса по сравнению с комплексами II, III и IV. Последние должны характеризоваться более низкой нуклеофильностью атома кислорода, атакующего атом водорода метильной группы.

Пониженная реакционная способность комплексов с $n > 4$ не может быть понятна с этой точки зрения. Можно предположить что при этом возникает какие-то стерические препятствия. Однако трудно дать этой идее более конкретное развитие. Здесь следует отметить, что в 72,7 - 80,0% H_2SO_4 наблюдаемая константа скорости реакции k_I может быть представлена не только уравнением (I2), а примерно с такой же точностью можно также писать

$$(1+I)k_I = 0,122 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{+1} + 211 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{+3} + 1,86 \cdot 10^{+5} a_{\text{H}_2\text{O}}^{+5} \quad (36)$$

$$(1+I)k_I = 0,107 a_{\text{H}_2\text{O}}^{+1} + 3,76 a_{\text{H}_2\text{O}}^{+2} + 3,18 \cdot 10^{+5} a_{\text{H}_2\text{O}}^{+5} \quad (37)$$

$$(1+I)k_I = 0,117 a_{\text{H}_2\text{O}}^{+1} + 1,81 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{+2} + 1,08 \cdot 10^{+4} a_{\text{H}_2\text{O}}^{+4} \quad (38)$$

$$(1+I)k_I = 0,123 a_{\text{H}_2\text{O}}^{+1} + 139 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{+3} + 7,65 \cdot 10^{+3} a_{\text{H}_2\text{O}}^{+4} \quad (39)$$

Но замена уравнения (I2) одним из выражений (36)-(39) не приводит к принципиальным изменениям схемы вычислений для составления уравнения, описывающего зависимость k_I от состава среды.

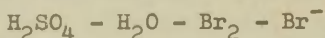
Приведенные выше результаты важны не только с точки зрения более-менее удовлетворительной интерпретации влияния среды на скорость данной реакции. Наиболее существенным нам кажется, что достаточно считать реакционноспособными лишь две из присутствующих в системе форм реагента - - полностью протонизованную частицу и комплекс с протоном, гидратированный с четырьмя молекулами воды. При этом первая реагирует бимолекулярно, а вторая мономолекулярно.

Экспериментальная часть

По данным газовой хроматографии использованный образец диэтилкетона ("ригид") содержал диэтилкетона более 99%. α -Бромдиэтилкетон был синтезирован согласно Паули²¹ и имел $d_{20}^{20} = 1,3555$ и $n_D^{20} = 1,4580$. По данным газовой хроматографии в α -бромдиэтилкетоне содержалось около 3% диэтилкетона.

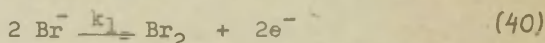
Для приготовления растворов применялись дистиллированная вода, серная кислота марки "ж.ч.", бром марки "ч.д.а." йод марки "ч." (подвергался дополнительной сублимации) и бромистый калий марки "ч.д.а." Концентрации серной кислоты устанавливались по буре методом весового титрования.

Предварительные исследования системы



Поскольку кинетика бромирования диэтилкетона измерялась по убыли брома, то стало необходимым изучить систему $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{Br}_2 - \text{Br}^-$ с точки зрения возможных побочных реакций между компонентами этой системы.

Для изучения реакции



измерялось изменение оптической плотности системы $\text{KBr} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при $\lambda = 390$ ммк во времени. Было установлено, что реакция (40) протекает в заметной степени только в растворах, содержащих более 75% H_2SO_4 (см. рис. 7). В этих растворах измеренная нами константа скорости первого порядка для прямой реакции k_I (40) значительно больше, чем наблюдаемая константа первого порядка k_I для реакции бромирования диэтилкетона (см. рис. 8).

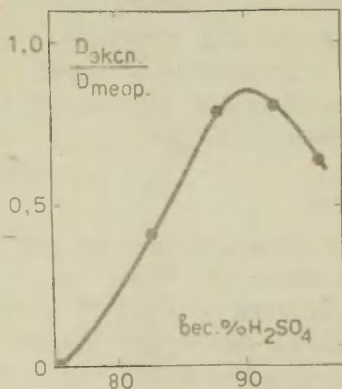


Рис. 7.

Равновесная степень превращения 2Br^- в Br_2 в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ при $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. $D_{\text{эксп.}}$ - экспериментально измеренная оптическая плотность раствора в равновесных условиях ($\tau = \infty$) при $\lambda = 390$ ммк; $D_{\text{теор.}}$ - ожидаемое значение оптической плотности раствора ($\lambda = 390$ ммк), вычисленное для случая когда весь Br^- превращен в Br_2 .

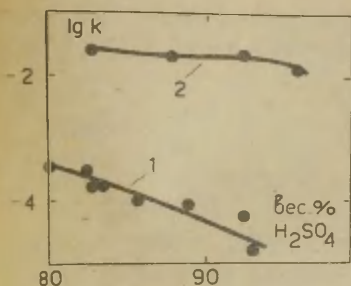


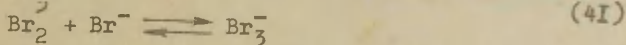
Рис. 8.

Сравнение значений констант скорости первого порядка:

1 - k_I реакции енолизации диэтилкетона (42)

2 - k_I для реакции (40).

В литературе ²⁵ указано, что в водных растворах образуются ионы Br_3^-



Смещение равновесия (4I) вправо может сопровождаться изменениями в спектре поглощения этой системы. Поэтому были сняты спектры поглощения систем $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{Br}_2$ и $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{Br}_2 - \text{Br}^-$ в $7,6 \pm 63,5\%$ H_2SO_4 при $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Оказалось, что:

- спектры обеих систем устойчивы во времени;
- прибавление KBr (до 3 молей на 1 моль Br_2) к системе $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{Br}_2$ практически не влияет на оптическую плотность раствора при 390 ммк.

Результаты предварительных исследований системы $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{Br}_2 - \text{Br}^-$ показывают, что ошибки в значениях k_I (42) обусловленные влиянием реакции (40) и (4I) в $0,2 \pm 80\%$ H_2SO_4 не превышают 20% от k_I (42).

Измерение скорости реакции бромирования диэтилкетона

Кинетика бромирования диэтилкетона измерялась на спектрофотометре СФ-4 при темп. $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ по убыли брома.

В результате каждого кинетического опыта получалась кривая изменения оптической плотности во времени. Так как диэтилкетон всегда брался в избытке (2,6 - 7,5 молей диэтилкетона на один моль брома), то в первом приближении реакция имела нулевой порядок по отношению к бром и кинетические кривые имели форму прямых. В условиях, где в ходе реакции

концентрация кетона практически не меняется, наблюдаемая мономолекулярная константа скорости реакции может быть вычислена по уравнению ^{4,26}

$$k_I = \frac{\Delta D}{\Delta \tau \cdot \epsilon_{Br_2} \cdot a} \quad (42)$$

где a - начальная концентрация диэтилкетона ($\Delta \tau = 0$); ϵ_{Br_2} - молярный коэффициент погашения брома в данном растворе H_2SO_4 , $\Delta D / \Delta \tau$ - скорость уменьшения оптической плотности во времени. Полученные по (42) значения k_I для реакции бромирования диэтилкетона в водных растворах серной кислоты приведены в таблице 2.

Измерение скорости реакции бромирования α -бромдиэтилкетона

Расход брома на дальнейшее бромирование образовавшегося α -бромдиэтилкетона может привести к завышенным значениям константы скорости бромирования диэтилкетона (42). Поэтому измерялась кинетика бромирования α -бромдиэтилкетона в I, I8 - 79,7% H_2SO_4 при $25,0 \pm 0,1^\circ C$. Предварительно было установлено, что при $25^\circ C$ в водных растворах серной кислоты, содержащих от 0,2 до 94% H_2SO_4 α -бромдиэтилкетона в течении 30 мин. не выделяется заметных количеств брома. Кинетика расходования брома на бромирование α -бромдиэтилкетона измерялась точно таким же образом как и кинетика бромирования диэтилкетона (см. выше). Значения соответствующей наблюдаемой константы скорости, (k'_I) вычисленные также по (42), приведены в табл. 3. Сравнивая значения k_I (табл. 2) и k'_I (табл. 3) можно убедиться, что в 80% H_2SO_4 $k'_I \approx 7 k_I$. С другой стороны для вычисления k_I по (42) использовался прямолинейный участок зависимости D от τ где молярное отношение [диэтилкетон]: [прореагированный бром] было около 20. Поэтому в растворах, содержащих до 80% H_2SO_4 , ошибка в значениях k_I (42), обусловленная расходом брома на дальнейшее бромирование образовавшегося α -бромдиэтилкетона не превышает 25% от вычисленной по (42) k_I . Следует отметить, что по своему

знаку эта ошибка противоположная ошибке, обусловленной влиянием равновесий (40) и (41).

Таблица 2

Значения наблюдаемой константы скорости первого порядка (42) реакции бромирования диэтилкетона в водных растворах серной кислоты при $25,0 + 0,1^{\circ}\text{C}$.

Вес. % H_2SO_4	$a_{\text{H}_2\text{O}}^{27}$	$-\lg k_{\text{I}} [\text{сек.}^{-1}]$
0,19	1,00	5,974
0,45	1,00	5,533
0,87	0,997	5,382
1,50	0,995	5,122
4,05	0,985	4,732
7,14	0,972	4,435
9,02	0,962	4,306
16,1	0,915	3,786
19,9	0,881	3,741
26,6	0,802	3,475
33,1	0,700	3,297
40,2	0,561	3,077
45,5	0,445	2,865
51,4	0,320	2,757
60,7	0,151	2,724
69,3	$4,90 \cdot 10^{-2}$	2,860
72,7	$2,70 \cdot 10^{-2}$	3,000
75,0	$1,85 \cdot 10^{-2}$	3,084
76,5	$1,29 \cdot 10^{-2}$	3,165
78,5	$7,77 \cdot 10^{-3}$	3,260
80,0	$5,13 \cdot 10^{-3}$	3,446

Таблица 3

Значения наблюдаемой константы скорости первого порядка для реакции бромирования α -бром-диэтилкетона в водных растворах серной кислоты при $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Вес. % H_2SO_4	27 $a_{\text{H}_2\text{O}}$	$-\lg k_{\text{I}} [\text{сек.}^{-1}]$
1,18	0,996	5,490
7,03	0,973	5,325
15,4	0,921	4,811
20,5	0,875	4,530
25,3	0,820	4,534
26,6	0,802	4,456
30,9	0,738	4,298
32,1	0,718	4,273
34,9	0,666	4,132
50,4	0,342	3,694
64,3	$9,60 \cdot 10^{-2}$	3,081
79,7	$5,63 \cdot 10^{-3}$	2,576

В ы в о д ы

1. Изучена кинетика бромирования диэтилкетона в водных растворах серной кислоты в интервале концентрации H_2SO_4 от 0,2 до 80,0% при 25°C .
2. Дана количественная интерпретация зависимости скорости реакции от состава среды, исходя из количественной характеристики равновесия протонизации и образования комплексов с гидратированными протонами. При этом достаточно учесть участие в реакции протонизированной

формы диэтилкетона и его комплекса с протоном, гидратированным четырьмя молекулами воды.

3. Оценено значение константы основности диэтилкетона в разбавленных растворах серной кислоты ($K_a = 3,4 \cdot 10^{+8}$) при 25°C.

Л и т е р а т у р а

1. A. Lapworth, J. Chem. Soc., 81, 1512 (1902), *ibid* 85, 30 (1904).
2. H.M. Dawson, C.R. Hockins, J. Chem. Soc., 1926, 2872, 3166.
3. E.D. Hughes, H.B. Watson, E.D. Yates, J. Chem. Soc., 1931.
4. Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура Л.Э.И. Эррелине, В.А. Пальм, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского гос. ун-та, Тарту, II, вып. 2(4), 194, (1965).
5. G. Archer, R.P. Bell, J. Chem. Soc., 1959, 2238.
6. C.G. Swain, J. Am. Chem. Soc., 72, 4578 (1950).
7. Ю.Л. Халдна, А.И. Тальвик, В.А. Пальм, ДАН СССР, 126, 119 (1959).
8. О.А. Реутов, Теоретические проблемы органической химии Изд. МГУ, Москва, 625, (1964).
9. Ю.Л. Халдна Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского гос. ун-та. Тарту, I, вып. I 184. (1964).
10. В.А. Пальм, Ю.Л. Халдна А.И. Тальвик, А.Э. Мей, Ж. физ. химии, 36, 2499 (1962).
11. Ю.Л. Халдна, А.И. Тальвик, Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, I, Тарту, 283, (1962).
12. Ю.Л. Халдна Р.К. Пюсс, Ж. физ. химии, 38, 2807, (1964).
13. А.И. Тальвик, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского гос. ун-та, Тарту, I, 214, (1964).
14. М.И. Винник, Успехи химии, 35, 1922, (1966).
15. Ю.Л. Халдна, Т.К. Родима, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского гос. ун-та, Тарту, 3, вып. 2(8), 169, (1966).

16. N.C. Deno, Survey of Progress in Chemistry, Acad; Press, N.Y. 2, 155, (1964).
17. М.Э.-Э. Тамме, Х.И. Куура, Ю.Л. Халдна, В.А. Палым, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского гос. ун-та. Тарту, 4, вып. 4(I4) 912, (1967).
18. C.G. Swain, A.S. Rosenberg, J. Am. Chem. Soc., 83, 2154, (1961).
19. Ю.Л. Халдна, Л.Э.-И. Эррелине, Х.И. Куура, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского гос. ун-та Тарту, 5, вып. I(I5), 214, (1968).
20. C.F. Wells, Trans. Faraday Soc., 63, № 529, 147, (1967).
21. K. Yates, J.B. Stevens, A.R. Katritzky Can. J. Chem. 42, 1957, (1964).
22. Ю.Л. Халдна, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского гос. ун-та, Тарту, 5, вып. 2(I6), 489, (1968).
23. E.M. Arnett, R.D. Bushick, J. Am. Chem. Soc., 86, 1564, (1964).
24. E.M. Arnett, G.W. Mach, J. Am. Chem. Soc., 86, 2671, (1964).
25. F.P. Treadwell, W.T. Hall, Analytical Chemistry, Vol I J. Wiley, New York, London (1930).
26. Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура, Х.Э. Лаанесте, Р.К. Пюсс, Э. физ. химии, 38, 863, (1964).
27. W.F. Giaque, E.W. Hornung, J.E. Kunzler, T.R. Rubin, J. Am. Chem. Soc., 82, 62, (1960).

УДК 341. I28. I

Kinetics of the Bromination of 3-Pentanone
in Aqueous Solutions of Sulphuric Acid

Ü. L. Haldna, H. J. Kuura,
M. E.E. Tamme, V. A. Palm

Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R., U.S.S.R.

Received October 3, 1968.

S u m m a r y

The mechanism of the halogenation of a ketone contains three well established steps (see Eq. (1), (2) and (3) in the Russian text). Nevertheless it is not yet completely clear what kind of particles denoted by $\begin{array}{c} \text{---C---C}^+ \text{---} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$ are

responsible for the rate of the limiting step (Eq. (2)) as the forms SH^+ and $\text{S...H}^+\text{nH}_2\text{O}$ of ketone are present in moderately concentrated solutions of strong acids (by S 3-pentanone is denoted). There are two hypotheses concerning this problem.

1. In the limiting step (Eq. (2)) complexes $\text{S...H}^+\text{nH}_2\text{O}$ ($n = 1, 2 \dots$ etc.) and the protonated form SH^+ are participating. The complexes $\text{S...H}^+\text{nH}_2\text{O}$ with sufficiently great n value undergo unimolecular change using a water molecule from the hydration shell as a nucleophile.⁹⁻¹²

2. Only the fully protonated form of ketone (SH^+) is responsible for the rate of the slow step (Eq. (2)).¹³

In order to make an attempt to prove which one of these concepts should be preferred the kinetics of the bromination of 3-pentanone has been studied spectrophotometrically in aqueous sulphuric acid (0,19 - 78,5 % H_2SO_4 by weight) at $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. The results obtained ($k_1(42)$ in sec^{-1} at 25°C) are presented in Table 1.

For water-sulphuric acid mixtures containing 72,7 - 85,7 % H_2SO_4 the values of spectrophotometric ionization ratio (I) for 3-pentanone are available.¹⁷ Using these data it is concluded, that in 72,7 - 80,0 % H_2SO_4 the reactions (13) and (14) or (15) (see Russian text) may be considered as rate-determining. As far as a really pentamolecular reaction (14) is inconceivable the second hypotheses cited seems not to be reliable. According to the first hypotheses the reaction (14) may be replaced by (15), which is well reasonable.

If one assumes that

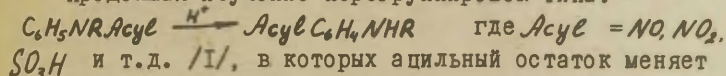
- the reactions (13) and (15) are rate-determining in all water-sulphuric mixtures studied, and
 - besides the complexes $\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ there exists at least one sort of complexes $\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot n'\text{H}_2\text{O}$ with $n' > 4$ (in less concentrated solutions of sulphuric acid),
- then it is possible to describe the experimental data (k_I) in the whole range of H_2SO_4 concentrations studied (see Eq. (23) and Figure 1 in Russian text).

КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА ФЕНИЛСУЛЬФАМИНОВЫХ КИСЛОТ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Е.Ю.БЕЛЯЕВ, Л.И.КОТЛЯР, Б.А.ПОРАЙ-КОШИЦ, К.А.СЕРКОВА
Сибирский технологический институт, г.Красноярск
Ленинградский технологический институт им. ЛЕНСОВЕТА

Поступило 28 сентября 1968 г.

Продолжая изучение перегруппировок типа:



в которых ацильный остаток меняет свое место в молекуле, переходя от аминогруппы в ядро, мы решили заняться изучением поведения сульфаминовых кислот в кислой среде. В литературе имеются указания на то, что обработка фенилсульфаминовой кислоты в среде серной кислоты приводит к образованию ортаниловой кислоты /3,4/.

С другой стороны, образованием сульфаминовых кислот часто пользуются для временной защиты аминогруппы, подвергая в дальнейшем эти соединения кислотному гидролизу /2/.

Нам казалось интересным изучить поведение сульфаминовых кислот в кислой среде и установить возможную связь обеих реакций — перегруппировки и кислотного гидролиза.

Чтобы исключить реакцию сульфирования, в результате которой может образоваться сульфанилин, в отличие от других исследователей /4,6/, мы использовали не серную кислоту, а хлорную.

При спектрофотометрическом исследовании поведения фенилсульфаминовой кислоты и ее замещенных в хлорной кислоте в интервале концентраций последней от 2 до 62% при температуре 25°C в продуктах реакции всегда констатировался только амин. Но ни в одном случае не удалось констатировать образования ортаниловой кислоты. Однако амин, наблюдаемый нами, мог образоваться вследствие десульфирования ортаниловой кислоты, поэтому мы исследовали поведение этой кислоты в хлорной кислоте concentra-

ции 5,3 и 54%, т.е. в тех же условиях. При этом оказалось, что ортаниловая кислота практически остается неизменной и никаким превращениям не подвергается.

Учитывая вышеизложенное, можно заключить, что в изученных условиях фенилсульфаминовая кислота не подвергается перегруппировке, а гидролизуется с образованием амина.

На этом основании нам кажется маловероятным внутримолекулярное превращение фенилсульфаминовой кислоты в ортаниловую как при сульфировании анилина, так и в реакции Пириа, т.к. они тоже протекают в кислых средах.

Возникновение ортаниловой кислоты следует объяснять не внутримолекулярной перегруппировкой, а сульфированием сульфаминовой кислоты либо амина. Этот взгляд согласуется с работами Иллиминати /6/ и противоречит широко распространенному мнению /3/ о легкости внутримолекулярной перегруппировки сульфаминовых кислот.

Кинетические данные, полученные при изучении гидролиза фенилсульфаминовых кислот строения η -х- $C_6H_4NH_2SO_3H$ ($x = H, CH_3, OCH_3, Cl$) в среде хлорной кислоты при $t = 25^\circ C$, приведены на рис. I и в таблицах I и 2.

Экспериментальные значения $k_{гидр}$, $мин^{-1}$ гидролиза фенилсульфаминовой кислоты в растворах хлорной кислоты при $t = 25 \pm 0,1^\circ C$ приведены в таблице I.

Анализируя эти результаты, можно сделать вывод о том, что в интервале концентраций хлорной кислоты от 16,43% до 49,50% гидролиз фенилсульфаминовой кислоты описывается уравнением вида: $V = k[A][H_3O^+]$,

где: A — текущая концентрация фенилсульфаминовой кислоты;

$[H_3O^+]$ — концентрация гидроксоний-ионов, принимаемая равной стехиометрической концентрации хлорной кислоты.

Заместители существенным образом влияют на скорость гидролиза фенилсульфаминовых кислот.

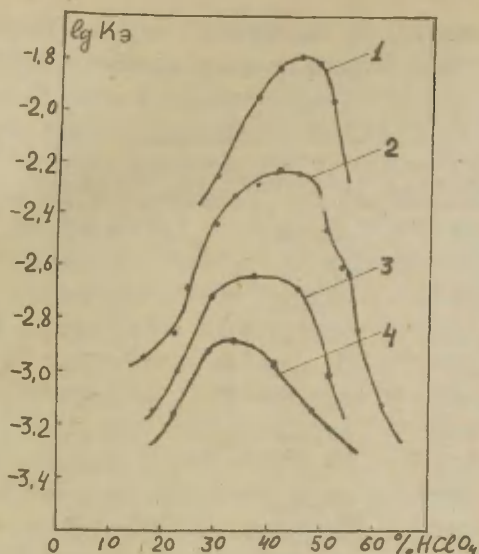


Рис. I. Зависимость $\lg K_z$ от концентрации $HClO_4$ (масс.%), полученная для фенилсульфаминовых кислот строения $p\text{-}x\text{-}C_6H_4NH_2SO_2NH_2$, где $x = Cl-1; H-2; CH_3-3; OCH_3-4$.

В табл. 2 приведены значения K_z , полученные при изучении гидролиза фенилсульфаминовых кислот в среде хлорной кислоты концентрации 52,27% при $t = 25 \pm 0,1^\circ C$

Таблица 2

x	Cl	H	CH_3	OCH_3
$K_z \text{ мин}^{-1} \cdot 10^4$	118	33,1	10,3	6,12

Таким образом, изучение превращений замещенных фенилсульфаминовых кислот в среде хлорной кислоты показало,

что последние, не претерпевая внутримолекулярной перегруппировки, гидролизуются с образованием аммиа. Зависи-

Таблица I

HClO_4 %	$\lg K_2$ мин ⁻¹	$\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$	$\lg \frac{K_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$
16,43	-2,939	0,256	-3,185
20,26	-2,844	0,358	-3,202
24,70	-2,636	0,448	-3,085
26,82	-2,593	0,498	-3,092
29,86	-2,420	0,554	-2,974
33,60	-2,310	0,627	-2,934
37,90	-2,262	0,683	-2,945
41,60	-2,208	0,736	-2,944
43,70	-2,222	0,765	-2,987
45,70	-2,213	0,792	-3,005
49,50	-2,269	0,838	-3,108
50,90	-2,456	0,857	-3,313
52,27	-2,482	0,878	-3,360
54,03	-2,588	0,895	-3,483
55,47	-2,606	0,912	-3,518
61,89	-2,833	0,935	-3,768

мость $\lg K_2$ от концентрации кислоты имеет максимум, положение которого зависит от характера заместителя ароматического кольца. Введение электроноакцепторных заместителей приводит к сдвигу максимума в область кислоты высокой концентрации, что хорошо согласуется с тем фактом, что в этой области происходит протонирование амида.

Электроноакцепторные заместители в области высоких концентраций кислот существенным образом увеличивают скорость гидролиза фенилсульфаминовых кислот. Более детальному изучению влияния заместителей на скорость гидролиза замещенных фенилсульфаминовых кислот будет посвящена наша дальнейшая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сульфаминовые кислоты получались из соответствующих аминов и хлорсульфоновой кислоты /2,4/. Очистка проводилась путем многократной перекристаллизации из разбавленного этанола. Хлорная кислота марки "ХЧ" дополнительной очистке не подвергалась. Методика определения эффективной константы скорости (K_3) заключалась в следующем. Приготавливался раствор соответствующей фенилсульфаминовой кислоты в воде концентрации $2,5 \cdot 10^{-1}$ м/л. 0,25 мл этого раствора помещалось в мерную колбу объемом 25 мл, в которой находилась хлорная кислота определенной концентрации. Реакционная масса термостатировалась при $t = 25 \pm 0,1^\circ \text{C}$. Через определенные промежутки времени отбирались пробы, которые разбавлялись до спектральной концентрации щелочью. Щелочные растворы спектрофотометрировались. На рис. 2 показано изменение спектра поглощения $n - \text{Cl}$ - фенилсульфаминовой кислоты во времени в хлорной кислоте концентрации 29,86%.

Измерения проводились на спектрофотометре СФД-2 в кварцевых кюветах толщиной 1 см. Относительно сульфаминовой кислоты процесс мономолекулярен. Эффективная константа скорости вычислялась по уравнению:

$$K_3 \tau = 2,3 \lg \frac{D_0 - D_\infty}{D_x - D_\infty}$$

где: D_0 - оптическая плотность в начальный момент времени;

D_x - текущая оптическая плотность;

D_∞ - оптическая плотность в конце опыта;

На рис. 3 приведена типичная кинетическая кривая и ее логарифмическая анаморфоза гидролиза фенилсульфаминовой кислоты в хлорной кислоте. Константа скорости сохраняет постоянство вплоть до полного превращения фенилсульфаминовой кислоты, начальная оптическая плотность определялась экстраполяцией логарифмической анаморфозы в точку $\tau = 0$.

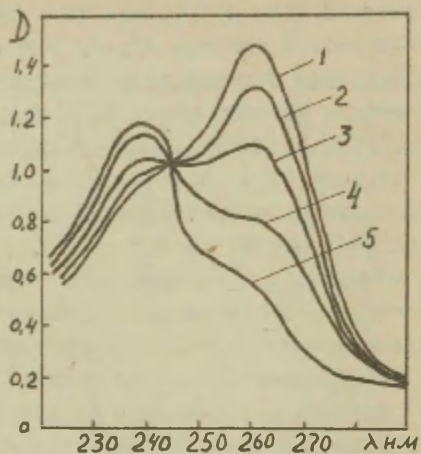


Рис. 2 Изменение спектра поглощения
n-Cl - фенилсульфаминовой ки-
 слоты во времени в хлорной ки-
 слоте концентрации 29,86%
 1. В начале опыта
 5. В конце опыта.

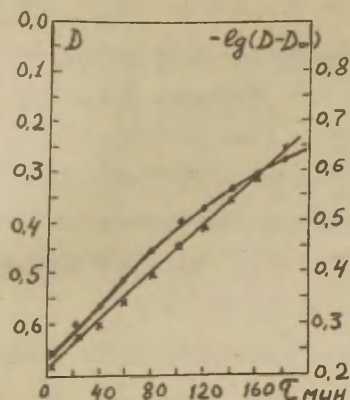


Рис. 3

ЛИТЕРАТУРА

1. Т.И.АСЛАПОВСКАЯ, Е.Ю.БЕЛЯЕВ, В.П.КУМАРЕВ, Б.А.ПОРАЙ-КОШИЦ. Реакционная способность органических соединений. 5, Вып. 2, 456 (1968).
2. Н.Н.ВОРОЖЦОВ. "Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей", 530, М. 1955.
3. К.К.ИНГОЛЬД. "Механизм реакций и строение органических соединений". 505, М, 1959.
4. E. Bamberg, E. Hinderzmann, *Ber.* 30, 654, 1897; *ibid*, 30, 2274, 1897.
5. Piria, *Lieb. Ann.* 78, 31 (1851).
6. G. Illuminati, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2603-6 (1956).

УДК 541.128.12

The Kinetics of the Hydrolysis of Phenylsulfaminic
Acid in the Perchloric Acid Solutions.

E.J. Beljaev, L.I. Kotljar, B.A. Porai-Koshits and
K.A. Serkova.

The Siberian Institute of Technology, Krasnojarsk;
Leningrad Lensoviet Institute of Technology, Leningrad.

Received September 28, 1968.

S U M M A R Y

The rate of the hydrolysis of phenylsulfaminic acids $p\text{-x-C}_6\text{H}_4\text{NHSO}_3\text{H}$ (where $x=\text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{Cl}$) in perchloric acid has been studied. A spectrophotometric investigation of the hydrolysis showed the rate of disappearance of phenylsulfaminic acids to be first order with respect to phenylsulfaminic acids. The acid - catalysed reaction was investigated in HClO_4 solution at concentrations from 2% to 62% at 25°C .

Ortanilic acid was not detected as an intermediate in this reaction. A maximum has been observed on the plot of the first - order rate constant vs. HClO_4 concentration in the range of 35 - 48% (Fig.1). From the results (table 2) it can be deduced that in strong acids the substituent effects are large.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИЮ ГРИНЬЯРА.

III. Тетрагидрофуран

Ю. Коппель, Л. Маргна, А. Туулметс

Тартуский государственный университет
лаборатория химической кинетики и катализа,
г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 20 ноября 1968 г.

В первом сообщении этой серии ^I было показано, что этиловый эфир и тетрагидрофуран, в смысле их влияния на реакционную способность реактива Гриньяра, не являются однотипными растворителями. Кроме того, было найдено, что в их смесях, в области небольших добавок тетрагидрофурана, наблюдается сложная картина зависимости константы скорости реакции Гриньяра с кетоном от состава растворителя.

К настоящему времени еще не сложилось единого мнения относительно механизма реакции Гриньяра с кетонами (см. например ²). Кроме того, следует учесть, что кинетические измерения в работах, посвященных вопросам механизма этой реакции, выполнены преимущественно в этиловом эфире. Между тем, вопрос влияния растворителя на механизм этой реакции пока еще почти не затрагивался.

В связи с вышесказанным нам казалось целесообразным продолжить наши кинетические исследования в чистых растворителях. В настоящем сообщении изложены результаты исследования кинетики реакции *n*-пропилмагнийбромида с пинаколином в тетрагидрофуране. Измерения проводились в широком диапазоне концентраций алкилмагнийбромида при большом его избытке к кетону.

Экспериментальная часть

Продажные тетрагидрофуран, н-пропилбромид и пинаколин тщательно очищались, их чистота проверялась при помощи газожидкостной хроматографии. Высушенный тетрагидрофуран перегонялся непосредственно перед употреблением из раствора реактива Гриньяра. Все операции с очищенными реагентами и раствором Гриньяра проводились в атмосфере чистого сухого аргона.

н-Пропилмагнийбромид готовился обычным способом, фильтровался через стеклянный фильтр и разбавлялся до нужной концентрации. Непосредственно перед измерениями растворы анализировались на содержание основного магния.

Кинетика реакции измерялась по выделению тепла в ходе реакции, в принципе согласно методике, описанной ранее ³. В настоящей работе применялся калориметрический сосуд емкостью 35 мл, наполненный реактивом Гриньяра, куда при помощи микрошприца вводилось около 60 мг кетона. Избыток реактива Гриньяра составлял не менее 15 г.-экв. на г.экв. кетона. Термограммы регистрировались при чувствительности около 0,6⁰С на полную шкалу самопишущего потенциометра и скорости ленты 50 мм/мин.

Скорость распределения тепла между реакционной смесью и внутренними частями калориметра значительно превышала скорость реакции. Поэтому во время протекания реакции система находилась все время вблизи теплового баланса, и, применяя для расчета константы скорости дифференциальный метод Рудакова ⁴, можно было пренебречь поправкой на распределение тепла, как это было сделано ранее ³.

Согласно методу Рудакова ⁴ псевдомономолекулярная константа скорости реакции вычислялась из соотношения:

$$k = -2,3 \frac{\Delta \lg \frac{\Delta \Delta T}{\Delta t}}{t_2 - t_1}$$

т.е. из наклона прямой в координатах $\ln \frac{\Delta \Delta T}{\Delta t}$ и t , где t — время и ΔT повышение температуры реакционной смеси к моменту t , отсчитанное в мм на термограмме. Δt обычно

равнялась 3 сек. Пример расчета показан на рис. 1.

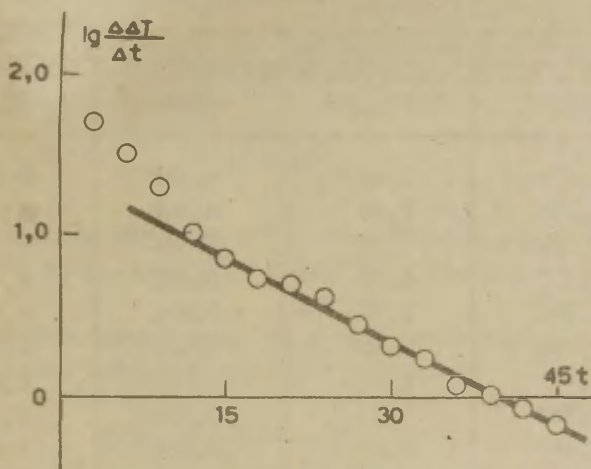


Рис. 1.

Пример расчета константы скорости дифференциальным методом.

Наилучшая прямая через точки на графике была проведена методом наименьших квадратов. Первые секунды реакции исключались из расчета ввиду эффектов перемешивания и возможного проявления индукционного периода в начале реакции (см. напр.⁵).

Кинетические опыты проводились при температурах 20, 30 и 40 °C в промежутке концентраций реактива Гриньяра 0,25–1,15 н. Результаты измерений приведены в таблице I. На рис. 2 изображена зависимость псевдомолекулярной константы скорости от концентрации реактива Гриньяра.

Обсуждение результатов

Нелинейная зависимость псевдомолекулярной константы скорости от концентрации реактива Гриньяра, изображенная на рис. 2, указывает на более-высокий чем второй, порядок реак-

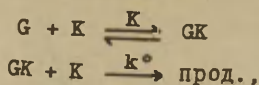
Таблица I

Результаты кинетических измерений

20		30°	
[G] N.	$k \cdot 10^2_{\text{sec}^{-1}}$	[G] N.	$k \cdot 10^2_{\text{sec}^{-1}}$
0,258	1,46	0,310	2,62
0,260	1,40	0,358	2,92
0,287	1,52	0,366	2,97
0,315	1,60	0,456	4,55
0,390	2,34	0,475	4,50
0,402	2,92	0,489	4,47
0,435	2,41	0,622	6,60
0,502	3,33	0,753	7,55
0,525	3,62	0,805	8,35
0,599	3,85	0,816	8,96
0,615	4,00	0,837	9,78
0,702	5,50	0,886	10,4
0,850	6,42	0,917	10,6

40°	
[G] N.	$k \cdot 10^2_{\text{sec}^{-1}}$
0,318	3,97
0,508	7,21
0,634	11,5
0,882	16,4
0,899	18,3
1,07	21,7

ции. Оказывается, что полученные результаты лучше всего согласуются с механистическими представлениями Свена ⁶:



где G реактив Гриньяра, K – кетон, причем равновесие устанавливается быстро. Наблюдаемая константа скорости выражается тогда как

$$k_{\text{obs}} = \frac{k^{\circ} K [G]^2}{1 + K [G]}$$

Существенным аргументом в пользу этого является факт, что точки в координатах $[G]$ и $[G]^2/k_{\text{obs}}$ ложатся на прямую (рис. 3).

Результаты кинетических измерений обрабатывались методом наименьших квадратов согласно уравнению:

$$[G] = k^{\circ} \frac{[G]^2}{k_{\text{obs}}} - \frac{1}{K} \quad (1)$$

Вычисленные таким образом кинетические параметры представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты обработки данных согласно уравнению (I)

Тем- пера- тура	К-во точек	k°	K	Станд. откл.	Коеф. корреляции
20°	13	0,092±0,008	5,0±1,4	0,050	0,964
30°	13	0,141±0,009	4,3±1,0	0,046	0,980
40°	6	0,268±0,023	3,0±0,9	0,061	0,970
ΔH^{\ddagger}		8,9±1,5	-4,6±1,9	ккал/моль энтр. ед.	
ΔS^{\ddagger}		-32 ± 12	-12±7		

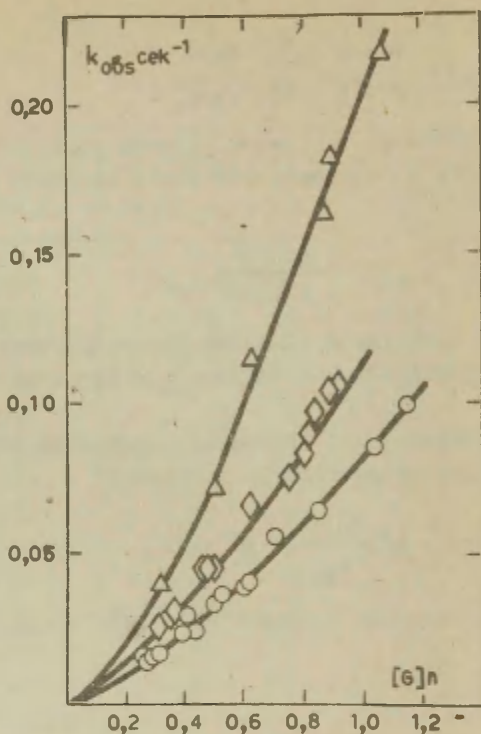
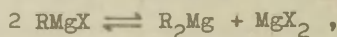


Рис. 2.

Зависимость псевдомолекулярной константы скорости от концентрации реактива Гриньяра. $\circ = 20^\circ\text{C}$,
 $\diamond = 30^\circ\text{C}$, $\Delta = 40^\circ\text{C}$.

Физико-химические исследования последних лет ^{8,9} показали, что состояние этилмагнийбромида в тетрагидрофуране можно представить при помощи равновесия Шленка



причем значение константы равновесия близко к 4, что соответствует статистическому распределению частиц.

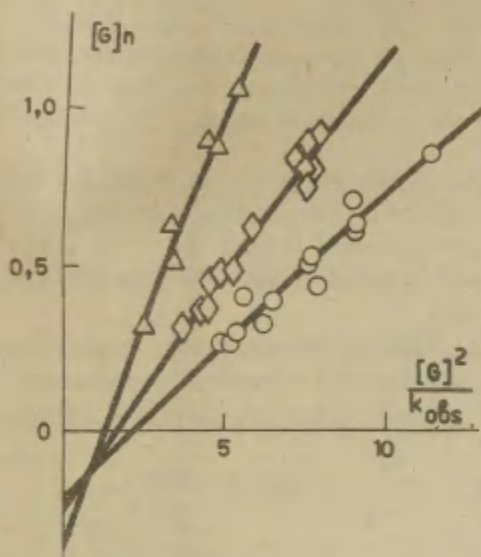


Рис. 3.

Графическое доказательство тримолекулярного механизма.

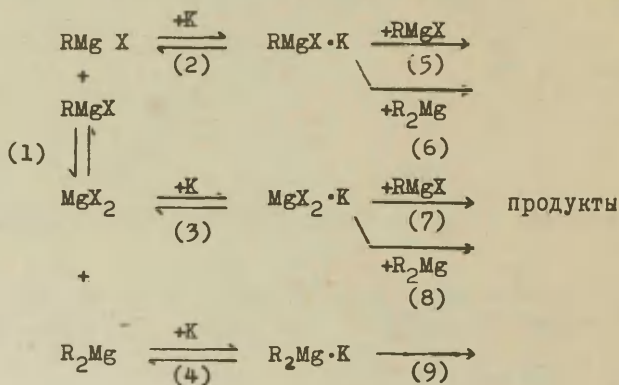
Определения кажущихся молекулярных весов этилмагнийбромида в тетрагидрофуране ¹⁰ не выявили какой-либо существенной ассоциации реагента в широком диапазоне его концентраций. Так как положение равновесия Шленка в первом приближении не должно зависеть от концентрации, можно предполагать, что природа этилмагнийбромида в тетрагидрофуране практически не зависит от концентрации реагента в достаточно широком интервале.

Поскольку нет оснований предполагать существенных различий между этил- и н-пропилмагнийбромидами, все вышесказанное может быть перенесено на случай последнего, включая и порядок величины константы равновесия.

С другой стороны найдено, что метилмагнийбромид в этиловом эфире, при весьма низких концентрациях, когда он должен быть исключительно мономерным (т.е. в форме RMgX), реагирует с кетоном по тримолекулярному механизму⁷. В то же время диметилмагний реагирует с кетоном по бимолекулярному механизму как в этиловом эфире¹¹, так и в тетрагидрофуране¹².

Перечисленные факты находятся в некотором противоречии с нашими экспериментальными данными, если учесть возможность параллельного реагирования частиц RMgX и R_2Mg , тем более, что диалкилмагний является более реакционноспособным также в тетрагидрофуране¹³.

На основании вышеупомянутых фактов и наших экспериментальных данных нам кажется возможным представить себе реакцию Гриньяра с кетоном в тетрагидрофуране следующим образом:



Поскольку диалкилмагний как львовская кислота значительно слабее чем MgX_2 и RMgX , равновесие (4), вероятно, сильно смещено влево по сравнению с равновесиями (2) и (3). Если это так, то реакция (9) в приведенной схеме наименее существенна. Тогда, имея ввиду быстрое установление равновесий, чему не противоречат экспериментальные факты, кажущаяся константа скорости может быть представлена следующим образом:

$$k_{\text{obs}} = \frac{K_2 [\text{RMgX}] (k_5 [\text{RMgX}] + k_6 [\text{R}_2\text{Mg}]) + K_3 [\text{MgX}_2] (k_7 [\text{RMgX}] + k_8 [\text{R}_2\text{Mg}])}{1 + K_2 [\text{RMgX}] + K_3 [\text{MgX}_2]}$$

Так как в нашем эксперименте

$$[\text{MgX}_2] = [\text{R}_2\text{Mg}], \text{ то}$$

$$k_{\text{obs}} = \frac{K_2 F_1 (k_5 F_1 + k_6 F_2) + K_3 F_2 (k_7 F_1 + k_8 F_2)}{1 + (K_2 F_1 + K_3 F_2) [G]} [G]^2,$$

где $[G]$ - измеряемая концентрация реактива Гриньяра,

$$F_1 = \frac{1}{1 + 2 \sqrt{K_1}}, \quad F_2 = \frac{\sqrt{K_1}}{1 + 2 \sqrt{K_1}}, \quad K_1 = \frac{[\text{R}_2\text{Mg}] [\text{MgX}_2]}{[\text{RMgX}]^2}$$

Тогда определенные нами параметры имеют следующий физический смысл

$$K = K_2 F_1 + K_3 F_2$$

$$k^\circ = \frac{K_2 F_1 (k_5 F_1 + k_6 F_2) + K_3 F_2 (k_7 F_1 + k_8 F_2)}{K_2 F_1 + K_3 F_2}$$

Удовлетворительное соблюдение уравнения Аррениуса в случае K и k° , а также значение параметров активации не противоречит такой интерпретации, если допустить, что K_1 зависит от температуры меньше чем K_2 и K_3 . Кроме того, вследствие значительной реакционной способности R_2Mg , вполне возможно, что в нашей схеме вклад реакций (5) и (7) небольшой, что еще упрощает содержание k° .

Таким образом, суммарная кинетика рассматриваемой реакции в тетрагидрофуране определяется параметрами, в первом приближении не зависящими от концентрации реактива Гриньяра, а концентрации реагентов в относительно несложном виде входят в выражение константы скорости.

В этиловом эфире кажущаяся кинетическая картина, по-видимому, в значительной степени определяется ассоциацией реактива Гриньяра¹⁴, сильно зависящей от его концентрации.

Учитывая это, можно прийти к выводу, что влияние растворителя на механизм реакции Гриньяра в сильной степени определяется влиянием растворителя на структуру реактива Гриньяра.

В ы в о д ы

Исследована кинетика реакции *n*-пропилмагнийбромида с пинаколином в тетрагидрофуране в псевдомономолекулярных условиях в широком диапазоне концентраций реактива Гриньяра.

Найдено, что суммарный процесс подчиняется законам реакции третьего порядка.

Предложена схема механизма реакции.

Л и т е р а т у р а

1. С. Касья, А. Туулметс, этот сборник 4, вып. I, 163(1967).
2. E.C. Ashby, *Quart. Revs.* 21, 259 (1967).
3. А. Туулметс, Кинетика и катализ 5, 74 (1964).
4. Е.С. Рудаков, Кинетика и катализ I, 177 (1960).
5. А. Туулметс, этот сборник 5, вып. I, 179 (1968).
6. O.G. Swain, H.B. Boyles, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 870(1951).
7. E.C. Ashby, R.Duke, H.M. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 1964 (1967).
8. R.M. Salinger, H.S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 1782 (1964).
9. M.B. Smith, W.E. Becker, *Tetrahedron* 22, 3027 (1966).
10. E.C. Ashby, F. Walker, *J. Organometallic Chem.* 7, P17 (1967).
11. S.G. Smith, J. Billet, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 6948(1967).
12. H.O. House, J.E. Oliver, *J. Org. Chem.* 33, 929 (1968).
13. T. Holm, *Tetrahedron Letters* 1966, 3329.
14. S.G. Smith, G.Su. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3995 (1966).

EFFECT OF SOLVENTS ON GRIGNARD REACTION.

III. TETRAHYDROFURAN

J. Koppel, L. Margna, A. Tuulmets

Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Received November 20, 1968.

S u m m a r y

The kinetics of the reaction of n-propylmagnesium bromide with pinacolone has been investigated at 20, 30 and 40°C. The concentration of the Grignard reagent (in excess) was varied from 0.25 to 1.15 N. The thermographic technique described earlier³ and slightly modified was employed. A differential method⁴ was used to calculate the pseudo-first-order rate constants (Table 1).

The dependence of the observed rate constants on the concentration of the Grignard reagent shown in Fig. 2 has been found to be in good agreement with Swains⁶ mechanistic suggestions concerning this reaction. This has also been quantitatively tested by a straight line relationship⁷ of $[G]$ vs. $[G]^2/k_{\text{obs}}$ (eq. 1; Fig. 3). The kinetic and thermodynamic parameters of the reaction are presented in Table 2.

Taking in account the available quantitative information about the nature of the Grignard reagent⁸⁻¹⁰ and the mechanism of the reaction of R_2Mg and $RMgX$ species^{7,11,12} a general reaction scheme for THF solutions is herewith proposed. In order to correlate the experimentally found third-order brutto-kinetics, the equilibria (4) should be shifted for to the left, and reaction (9) is then of less significance in this scheme. Then the physical meaning of k_{obs} and kinetic parameters k^0 and K may be inferred to as

presented in the discussion part of this work. As the dialkylmagnesium is more reactive than RMgX species¹³ the reactions (5) and (7) may be less important than (6) and (8).

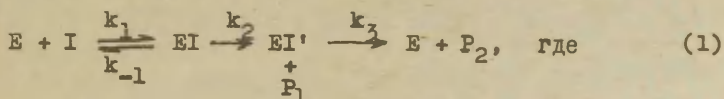
О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ α -ХИМОТРИПСИНА
С О-ЭТИЛ-п-НИТРОФЕНИЛ-ЭТИЛФОСФАТОМ

А.А. Аавиксаар, И.Г. Нылвак, В.А. Пальм,

Тартуский государственный университет,
кафедра органической химии, г.Тарту, Эст. ССР

Поступило 4 ноября 1968 г.

Олдриджом ¹, и Хартли и Кильби ^{2,3} было постулировано, что фосфорорганические ингибиторы (ФОИ) сериновых эстераз - структурные аналоги субстратов - следует рассматривать как квазисубстраты. Кинетическая схема может быть представлена в виде:



E - фермент, I - реагент, субстрат ($k_3 > 0$) или ингибитор-квазисубстрат ($k_3 = 0$), EI - комплекс типа Михаэлиса-Ментен, EI' - ацилированный (в общем смысле) фермент, P_1 и P_2 - продукты реакции.

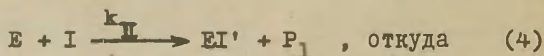
Кинетическое уравнение такой схемы в случае $k_3 = 0$ было выведено Кезди и Бендером ⁴, предполагая, что образование сорбционного EI -комплекса является мгновенно устанавливающимся равновесием. По аналогии с подходом Кезди и Бендера, в случае реакции химотрипсина (ХТ) с ФОИ, скорость фосфорилирования при $[I] \gg [E]$ выразится:

$$\frac{d[E]}{dt} = \frac{k_2 [I]_0}{K_1 + [I]_0} ([E]_0 - [E]_t), \quad \text{откуда} \quad (2)$$

наблюдаемая константа скорости первого порядка

$$k_I = \frac{k_2 [I]_0}{K_1 + [I]_0}, \quad \text{где} \quad K_1 = \frac{k_{-1}}{k_1} \quad (3)$$

Однако, в исследованиях антихимотрипсиновой активности ФОИ при большом избытке ингибитора наблюдается кинетика первого порядка и бимолекулярные константы скорости фосфорилирования определяются исходя из бимолекулярного механизма реакции 2,5-10



$$k_{II} = \frac{k_I}{[I]_0} = \frac{2,303}{t[I]_0} \lg \frac{[E]_0}{[E]_t}. \quad (5)$$

На самом деле, схему (4) нельзя считать правильной. Согласно общим представлениям о ферментативных реакциях, трудно представить, что реакция между ФОИ и активным центром на макромолекуле белка ХТ могла бы идти по простому бимолекулярному механизму, без предварительной сорбции ФОИ на активной поверхности фермента.

Подставляя в уравнение (3) аналитическое выражение константы скорости первого порядка и обозначая $\frac{k_2}{K_1}$ через k_1 , получается:

$$k_1 = \frac{k_2}{K_1} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{[E]_0}{[E]_t} \left(\frac{1}{[I]_0} + \frac{1}{K_1} \right). \quad (6)$$

Если $[I]_0 \ll K_1$, то

$$k_1 = \frac{2,303}{t [I]_0} \lg \frac{[E]_0}{[E]_t}. \quad (7)$$

По внешнему виду уравнение (7) совпадает с уравнением (5). Однако, по смыслу k_1 в принципе отличается от k_{II} из (5).

Из вышесказанного видно, что существование равновесной сорбционной стадии проявляется в кинетике процесса только при величине $[I]_0$, сравнимой с K_1 . Исходя из этого, можно объяснить соблюдение псевдомномолекулярной кинетики реакции в работах по антихимотрипсиновому действию ФОИ тем, что концентрации ингибиторов-квазисубстратов были намного меньше K_1 . Надо сказать, что полученные бимолекулярные константы антихимотрипсиновой активности следует тогда считать комбинацией трех констант скоростей - $\frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$.

Экспериментальные трудности доказательства кинетического механизма (I) и определения k_1 и k_2 обусловлены двумя обстоятельствами:

- 1) слишком большие скорости фосфорилирования при высоких концентрациях ингибиторов, что требует специальной аппаратуры,
- 2) недостаточная растворимость ингибитора в реакционной смеси, что не позволяет повышать концентрацию ФОИ.

В настоящей работе эти трудности были преодолены путем использования сравнительно малоактивного ФОИ (О-этил-п-нитрофенил-этилфосфоната) и добавления в реакционную смесь N,N-диметилформамида (ДМФ) для увеличения растворимости ФОИ. Кинетика фосфорилирования измерялась спектрофотометрически, по хромогенному продукту реакции (п-нитрофенолу). О-этил-п-нитрофенил-этилфосфонат (т. кип. 163-165/0,2, $n_D^{20}=1,5242$) был синтезирован в лаборатории академика М.И. Кабачника в Институте элементоорганических соединений АН СССР. Остальные реактивы описаны в работе II. Условия опытов см. рис. I.

Из этого рисунка видно, что в исследованном широком интервале концентрации $[I]$. (избыток ингибитора относительно ХТ в пределах 20-1200 раз) отсутствует прямая пропорциональность между k_I и $[I]$., которую следовало бы ожидать, если считать правильным реакционную схему (5).

Полученные данные были обработаны согласно трем линейным трансформациям уравнения (3) ($\frac{1}{k_I} - \frac{1}{k_I} \cdot \frac{[I]_0}{[I]_0} - [I]_0$, $k_I - \frac{k_1}{[I]_0}$). Линейная зависимость в этих координатах соблюдалась во всем исследованном промежутке $[I]$.. Это позволяет определить константы k_2 и k_1 .

Наклоны прямых определялись методом наименьших квадратов с использованием ЭВМ I². Константы для реакции ХТ с О-этил-п-нитрофенил-этилфосфонатом в данных условиях (см. рис. I) имеют следующие значения: $k_2 = (8,01 \pm 0,58) \cdot 10^{-1}$ мин⁻¹ и $k_1 = (4,14 \pm 0,38) \cdot 10^{-2}$ М. Рассчитанная из этих данных бимолекулярная константа торможения $k_1 = \frac{k_2}{k_1} = 19,3$ М⁻¹ мин⁻¹. Константу k_1 можно получить графически из зависимости k_I от

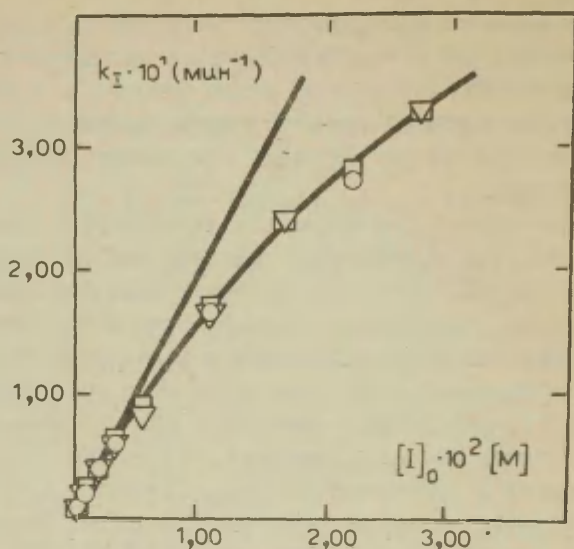


Рис. 1. Зависимость псевдомолекулярной константы скорости реакции α -химотрипсина (ХТ) с 0-этил-п-нитрофенил-этилфосфонатом от начальной концентрации ингибитора. Температура $25,0^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7,47 \pm 0,02$, $0,04 \text{ M}$ Na-веронол-HCl буфер, концентрация $\text{N,N-диметилформамида}$ - $27,5 \text{ об.}\%$, концентрация ацетонитрила - $3,2 \text{ об.}\%$ $[\text{ХТ}] = 2,26 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

$[I]_0$, при условии, что $[I]_0 \ll K_i$. На рис.1 для этой цели построена касательная в точке $[I]_0 = 0$. Бимолекулярная константа скорости (по тангенсу угла наклона) равна $19,2 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$.

Таким образом, в настоящей работе получено кинетическое доказательство наличия равновесной сорбционной стадии перед реакцией фосфорилирования при взаимодействии α -химотрипсина с ФОИ. Это имеет принципиальное значение в интерпретации наблюдаемых бимолекулярных констант скорости торможения (k_i) ХТ под действием ФОИ в исследованиях зависимости их антихимотрипсиновой активности от строения (см. работы 11,13,14)

Л и т е р а т у р а

1. W.N. Aldridge, Biochem. J. 46, 451 (1950).
2. B.S. Hartley, B.A. Kilby, Biochem. J. 50, 672 (1952).
3. B.S. Hartley, B.A. Kilby, Biochem. J. 56, 288 (1954).
4. F.J. Kezdy, M.L. Bender, Biochemistry 1, 1097 (1962).
5. B.J. Jandorf, H.O. Michel, N.K. Schaffer, R. Egan, W.H. Summerson, Disc. Farad. Soc. 20, 134 (1955).
6. W.N. Aldridge, Ann. Rep. Progr. Chem. 53, 295 (1956).
7. A.J.J. Ooms, Ph. D. Thesis, University of Leyden (1961).
8. A.J.J. Ooms, Nature 190, 533 (1961).
9. A.J.J. Ooms, C. van. Dijk, Biochem. Pharmac. 15, 1361 (1966)
10. В.А. Яковлев, Кинетика ферментативного катализа, "Наука" Москва 1965, стр. II3-II5.
- II. А.А. Аавиксаар, Е.В. Розенгарт, Реакционная способн. орг. соед. IV, вып. I(II) 46 (1967).
- I2. А.Р. Икер, D.K. Кихо, Реакционная способн. орг. соед. I, вып. 2, I08 (1965).
- I3. А.А. Аавиксаар, X.Э. Арукаэву, Е.В. Розенгарт, Реакционная способн. орг. соед. IV, вып. 4(I4) 920 (1967),
- I4. А.А. Аавиксаар, Е.В. Розенгарт, П.Ф. Сикк, Р.А. Хербст, настоящий сборник.

The Mechanism of Reactions of α -Chymotrypsin
With O-Ethyl-p-Nitrophenyl-Ethylphosphonate

A.A. Aaviksaar, I.G. Nõlvak, V.A. Palm

Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Received November 4, 1968

S u m m a r y

Two alternative mechanisms have been used in the analysis of kinetic data related to the reaction between α -chymotrypsin and organophosphorus inhibitors (see the reaction schemes (1) and (4) and Eq.-s (2), (3) and (5) in Russian text).

In this work the reaction of α -chymotrypsin with O-ethyl-p-nitrophenyl-ethylphosphonate at 25.0°C, pH = 7.47 in 0.04 M Na-veronal-HCl buffer, containing 27.5 % (v/v) dimethyl formamide, has been studied in a wide range of the initial concentrations of the inhibitor.

Direct kinetic proof of the reaction mechanism (1) was obtained (see Fig. 1 in Russian text); the constants k_2 and K_1 were determined from three linear transformations of the Eq. (3) (see Russian text): $k_2 = (8.01 \pm 0.58) \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ and $K_1 = (4.14 \pm 0.38) \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
С α -ХИМОТРИПСИНОМ. IV. АНТИХИМОТРИПСИНОВАЯ АКТИВНОСТЬ
О-Н-АЛКИЛ-S-(β -ЭТИЛМЕРКАПТОЭТИЛ) МЕТИЛТИОФОСФОНАТОВ
И ИХ МЕТИЛСУЛЬФОМЕТИЛАТОВ

А.А.Аавиксаар, Е.В.Розенгарт, П.Ф.Сикк, Р.А.Хербст

Тартуский государственный университет,
кафедра органической химии, г. Тарту, Эст. ССР

Институт эволюционной физиологии и биохимии
им. И.М. Сеченова Академии наук СССР, г. Ленинград

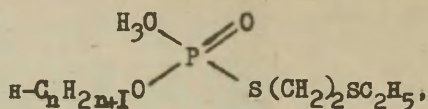
Поступило 4 ноября 1968 г.

В предыдущем сообщении I нами было исследовано влияние на антихимотрипсиновую активность введения ониевого группировки в отщепляющуюся часть фосфорорганического ингибитора-квазисубстрата. Полученные результаты подтверждали гипотезу об отсутствии у химотрипсина /ХТ/ специального "центра связывания" для отщепляющейся группы субстратов и квазисубстратов².

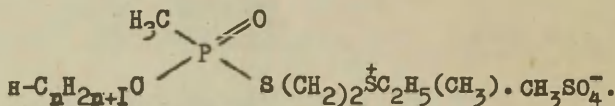
Кроме этого было обнаружено, что увеличение антихимотрипсиновой активности от введения ониевого группы в молекулу ингибитора уступало увеличению констант скоростей щелочного гидролиза для исследованных пар соединений /ГД-42 и ГД-7; ГА-100 и ГА-60, обозначения см. табл. I/. Также оказалось, что в случае сульфониевых соединений удлинение алкоксильного радикала в ф о с ф о р и л ь н о й части в большей мере сказывалось на их антихимотрипсиновые активности, чем у сульфидных аналогов.

Цель настоящей работы заключается в дальнейшем исследовании вышеупомянутых эффектов. Для этого изучалась антихимотрипсиновая активность двух рядов соединений:

О-н-алкил-S-(β-этилмеркаптоэтил) метилтиофосфонатов,



и их метилсульфометилатов,



В обоих рядах $n = 1-8$.

Экспериментальная часть.

О-н-алкил-S-(β-этилмеркаптоэтил) метилтиофосфонаты и их метилсульфометилаты были синтезированы в лаборатории академика М.И. Кабачника в Институте элементоорганических соединений АН СССР^{3,4}. Остальные реактивы были описаны в предыдущем сообщении¹.

Кинетические измерения и расчет бимолекулярных констант скоростей торможения ХТ с фосфорорганическими ингибиторами /ФОИ/ проводились так же, как это было описано в предыдущих работах этой серии^{1,5}. Для измерения остаточной активности ХТ была использована установка, сконструированная в нашей лаборатории на основе спектрофотометра СФ-4А для автоматической регистрации изменения оптической плотности реакционной смеси во времени, с использованием фотоэлектронного умножителя /ФЭУ/ типа М 1298, питание 400 - 1000 в, анодный ток $2,5 \cdot 10^{-9}$ а. Самописец - электронный потенциометр КЗ-2 (0,5 мВ).

Результаты и их обсуждение.

Из таблицы I видно, что антихимотрипсиновая активность исследованных ФОИ существенно зависит от длины н-алкоксильного радикала в фосфорильной части.

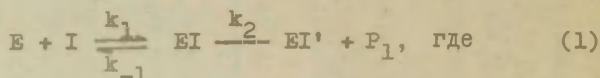
Таблица I

Антихимотрипсиновая активность О-н-алкил-S-(β-этилмеркаптоэтил)метилтиофосфонатов, $(\text{RO})(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SC}_2\text{H}_5$, и их метилсульфометилатов, $[(\text{RO})(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SC}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{SO}_4^-$. Температура 25,0°C, pH=7,60 ± 0,02, 0,04 М Na-веронал-HO1 буфер, концентрация ацетонитрила 0 - 0,5 об.%. (Бимолекулярные константы с указанием среднеквадратичного отклонения).

R	- S(CH ₂) ₂ SC ₂ H ₅		- S(CH ₂) ₂ ⁺ SC ₂ H ₅ (CH ₃)	
	Лаб. шифр	k ₁ [M ⁻¹ мин ⁻¹]	Лаб. шифр	k ₁ ⁺ [M ⁻¹ мин ⁻¹]
CH ₃	ГА-57	(3,35 ± 0,23) · 10 ⁻¹	ГА-68	1,85 ± 0,10
C ₂ H ₅	ГД-7	(4,66 ± 0,23) · 10 ⁻¹ а)	ГД-42	1,39 ± 0,10 а)
н - C ₃ H ₇	ГА-62	3,40 ± 0,21	ГА-70	(1,75 ± 0,06) · 10
н - C ₄ H ₉	ГА-59	(1,83 ± 0,12) · 10	ГА-74	(1,23 ± 0,08) · 10 ²
н - C ₅ H ₁₁	ГА-63	(7,22 ± 0,48) · 10	ГА-84	(5,16 ± 0,31) · 10 ²
н - C ₆ H ₁₃	ГА-60	(2,78 ± 0,15) · 10 ² а)	ГА-100	(2,98 ± 0,12) · 10 ³ б)
н - C ₇ H ₁₅	ГА-73	(3,29 ± 0,21) · 10 ²	ГА-81	(3,55 ± 0,21) · 10 ³
н - C ₈ H ₁₇	ГА-96	(1,64 ± 0,18) · 10 ²	ГА-99	(2,62 ± 0,13) · 10 ³

а) из работы I, в тех же условиях. б) уточненное значение, ор. (2,70 ± 0,36) · 10³ из работы I.

Согласно реакционной схеме (I) для взаимодействия ФОИ с ХТ (кинетическое доказательство схемы см. работа ⁶), бимолекулярную константу торможения (k_1) следует интерпретировать как $\frac{k_2}{k_1}$, где $k_1 = \frac{k_{-1}}{k_1}$;



E - фермент, I - ингибитор-квасисубстрат, EI - комплекс типа Михаэлиса-Ментен, EI' - фосфорилированный фермент, P_1 - продукт.

По аналогии с О-н-алкил-S-н-бутилметилтиофосфонатами ⁷ можно сказать, что в обоих изученных в настоящей работе рядах ФОИ заряд на атоме фосфора в пределах одного систематического ряда остается практически постоянным, по крайней мере, начиная с этилпроизводных. Следовательно, обнаруженное нами увеличение бимолекулярной константы скорости торможения ХТ по мере удлинения алкоксильного радикала в этих соединениях происходит лишь за счет изменения их способности к образованию фермент-ингибиторного комплекса, благодаря сорбции гидрофобных радикалов на гидрофобной части активного центра ХТ, что ведет к уменьшению k_1 .

При этом, если для исследованных нами квазисубстратов соблюдается принцип "лучшее связывание - лучшая реакция" ⁸, то может иметь место и одновременное увеличение k_2 .

На рис. I сопоставлены антихимотрипсиновые активности этих ФОИ в зависимости от "n". В обоих рядах соблюдается линейная зависимость между $\lg k_1$ и n в пределах n=2-6. Наклоны прямых равны 0,65 для незараженных и 0,80 для сульфониевых ингибиторов.

Видно, что замена $-S(CH_2)_2SC_2H_5$ в отщепляющейся части ФОИ на $-S(CH_2)_2SC_2H_5(CH_3)$ приводит к увеличению чувствительности антихимотрипсиновой активности относительно изменения длины нормального алкоксильного радикала в фосфорилирующей части ингибитора, в то время как при переходе от $-S(n-C_4H_9)$ к $-S(CH_2)_2SC_2H_5$ такое влияние не обнаруживается (наклон пря-

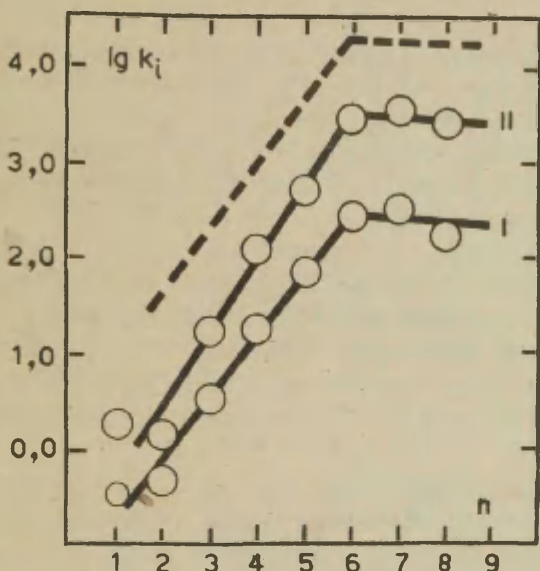


Рис. I. Зависимость логарифма константы скорости торможения α -химотрипсина под действием О-н-алкил-S-(β -этилмеркаптоэтил) метилтиофосфонатов (I) и их метилсульфометилатов (II) от длины нормальной алкильной цепи радикала.

мой в координатах $\lg k_i$ -n при $(n-C_nH_{2n+1}O)(CH_3)P(O)S(n-C_4H_9)^5$ равен 0,64 и при $(n-C_nH_{2n+1}O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_2SC_2H_5$ равен 0,65). При этом, зависимость $\lg k$ от n для сульфониновых ФОИ характеризуется изломом при $n=6$ (см. рис. I), что согласуется с результатами о влиянии длины алкоксильного радикала в указанных незаряженных соединениях (см. также работа ⁵).

Таким образом, полученные данные подтверждают высказанное нами на основании изучения антихимотрипсиновой активности О-н-алкил-S-н-бутилметилтиофосфонатов ⁵ предпо-

жение о наличии на поверхности ХТ ограниченного гидрофобного участка для связывания алкильной цепи в фосфорильной части фосфорорганических ингибиторов-квасисубстратов.

Исходя из данных о влиянии строения отщепляющейся части ФОИ на их антихимотрипсиновую активность^{2,9,10}, есть основание предполагать, что при умеренном изменении "пространственной величины" отщепляющейся группы изменение антихимотрипсиновой активности определяется только изменением их фосфорилирующей активности.

На рис. I показано, какую зависимость $\lg k_1$ от n для сульфониевых ФОИ следовало бы ожидать (прерывистая линия, рассчитанная на основании данных щелочного гидролиза^{1,3}), если предположить, что перевод двухвалентной серы в сульфониевую форму влияет на антихимотрипсиновую активность соответствующих пар ФОИ только за счет изменения электрофильности атома фосфора.

Полученные экспериментальные точки $\lg k_1$ для сульфониевых ФОИ расположены значительно ниже. Возможно, что это является указанием на присутствие катионной группы на поверхности ХТ вблизи района его взаимодействия с отщепляющейся группой фосфорорганического ингибитора-квасисубстрата. Такое предположение находит некоторое подтверждение, исходя из факта, что связывание субстратов "чувствует" расположение отрицательного заряда в отщепляющейся части. Как было показано Хофсти^{II}, сложные эфиры n -карбоновых кислот с m -оксибензойной кислотой связываются приблизительно в 30 раз лучше, чем соответственные производные o -оксибензойной кислоты (опыты проводились при $pH \sim 8$, где обе кислоты полностью ионизированы).

В ы в о д ы

I. Определены бимолекулярные константы скорости торможения α -химотрипсина O - n -алкил-S-(β -этилмеркаптоэтил)-метилтиофосфонатами, $(C_nH_{2n+1}O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_2SC_2H_5$ и их метилсульфометилатами, $[(C_nH_{2n+1}O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_2SC_2H_5(CH_3)] \cdot CH_3SO_4^-$, $n = 1 - 8$. Температура $25,0^\circ C$, $pH = 7,60 \pm 0,2$,

0,04 M Na-веронол-HCl буфер.

2. Установлено, что антихимотрипсиновая активность исследованных фосфорорганических ингибиторов существенно зависит от длины n -алкоксильного радикала, причем соблюдается хорошая линейная корреляция между $\lg k_1$ и n от $n=2$ до $n=6$, с положительным наклоном, равным 0,65 для незаряженных и 0,80 для сульфониевых ингибиторов. При дальнейшем увеличении n , зависимость $\lg k_1$ от n для обеих рядов характеризуется изломом при $n=6$.

3. Выдвинута гипотеза о наличии положительно заряженной группировки на поверхности химотрипсина в районе его взаимодействия с отщепляющейся частью субстратов и ингибиторов-квазисубстратов.

Л и т е р а т у р а

1. А.А. Аавиксаар, Е.В. Розенгарт,, Реакционная способн. орг. соедин. IY, вып. 4(I4) 947 (1967).
2. А.А. Аавиксаар, Х.Э.Арукаэву, Е.В. Розенгарт, Реакционная способн. орг. соедин. IY, вып. 4(I4) 920 (1967).
3. Р.И. Волкова, Н.Н. Годовиков, М.И. Кабачник, Л.Г. Магачаник, Т.А. Матрешкова, М.Я. Михельсон, Е.К. Рожкова, Н.К. Фруентов, В.А. Яковлев, Вопр. мед. хим. 7, 250 (1961).
4. А.А. Абдувахабов, Н.Н. Годовиков, М.И. Кабачник, С.С. Михайлов, В.И. Розенгарт, Р.В. Ситкевич, Изв. АН СССР, сер. хим. № 4, 744 (1968).
5. А.А. Аавиксаар, Е.В. Розенгарт, Реакционная способн. орг. соедин., IY, вып. I(II) 46 (1967).
6. А.А. Аавиксаар, И.Г. Нылвак, В.А. Пальм, настоящий сборник
7. А.А. Абдувахабов, Н.Н. Годовиков, М.И. Кабачник, С.С. Михайлов, В.И. Розенгарт, Р.В. Ситкевич, Изв. АН СССР I7I, 857 (1966).
8. J.R. Knowles, J. Theoret. Biol. 9(2), 213 (1965).
9. A.J.J. Ooms, C. van Dijk, Biochem. Pharmac. 15, 1361(1966)
10. E.L.Becker, Biochim. Biophys. Acta 147, 289 (1967).
11. B.H.J.Hofstee, Biochim. Biophys. Acta 32, 182 (1959).

Interaction of Organophosphorus Compounds
with α -Chymotrypsin. IV. Antichymotrypsin
Activity of O-n-Alkyl-S-(β -Ethylmercapto-
ethyl)methylthiophosphonates and Their
Methylsulphomethylates.

A. A. Aaviksaar, E. V. Rozengart,
P. F. Sikk, R. A. Herbst

Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Setschenov Institute of Evolutionary
Physiology and Biochemistry, Leningrad.

Received November 4, 1968

S u m m a r y

The antichymotrypsin activity of the O-n-alkyl-S-
-(β -ethylmercaptoethyl)methylthiophosphonates,
($C_nH_{2n+1}O$)(CH_3)P(O)S(CH_2) $_2$ SC $_2$ H $_5$, and their methylsulpho-
methylates, [($C_nH_{2n+1}O$)(CH_3)P(O)S(CH_2) $_2$ SC $_2$ H $_5$ (CH_3)] \cdot CH $_3$ SO $_4^-$,
has been studied in the range of n - values from 1 to 8
in both series.

The methods, used in the kinetic measurements and in
the calculation of the bimolecular inhibition rate cons-
tants, were described previously^{1,5}.

The rate constants, obtained at 25.0°C, pH = 7.60 in
0.04 M Na-veronal-HCl buffer, are listed in Table (see
Russian text).

The length of the normal alkyl chain, in the phosphoryl
part of the investigated organophosphorus inhibitors,
affected their antichymotrypsin activities significantly.

Good linear correlation (see Fig. 1 in Russian text)
between $\log k_i$ and n, a linear function of the molecular

refraction, was observed in the range of $n = 2-6$. The slopes were 0.65 for the uncharged compounds, and 0.80 for their sulphonium analogues. In both cases the antichymotrypsin activity curves had a "breaking point" at $n = 6$.

The above results are discussed according to the reaction mechanism (1) (see Russian text), where the experimental bimolecular rate constant is expressed by $k_i = \frac{k_2}{K_1} \cdot 6$.

The change in antichymotrypsin activity according to the increase in the length of hydrocarbon chain of the inhibitors has been interpreted as the change in hydrophobic binding of a compound to the active surface of α -chymotrypsin.

The conclusion, that α -chymotrypsin has a localized hydrophobic site for the binding of the phosphoryl part of organophosphorus inhibitors-quasisubstrates⁵, is supported by the experimental results in this paper.

The hypothesis, that a positively charged group may be located close to the area of the interaction of the active surface of α -chymotrypsin with the leaving group of inhibitors-quasisubstrates, was set up.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Том V, вып. 4 (18)

Декабрь 1968

На русском языке

Резюме на английском языке

Ответственный редактор В. А. Пальм
Тартуский государственный университет
ЭССР, г. Тарту, ул. Кликкооли, 18

=====

Ротапринт ТГУ 1968. Сдано в печать
31/XII. 1968г. Печ. листов II (услов-
ных 10,2). Учетн.-издат. листов 9,4.
Тираж 800 экз. Бумага 30X42. 1/4.
МВ 09622 Заказ № 788.

Цена 1 руб.

Цена I руб.